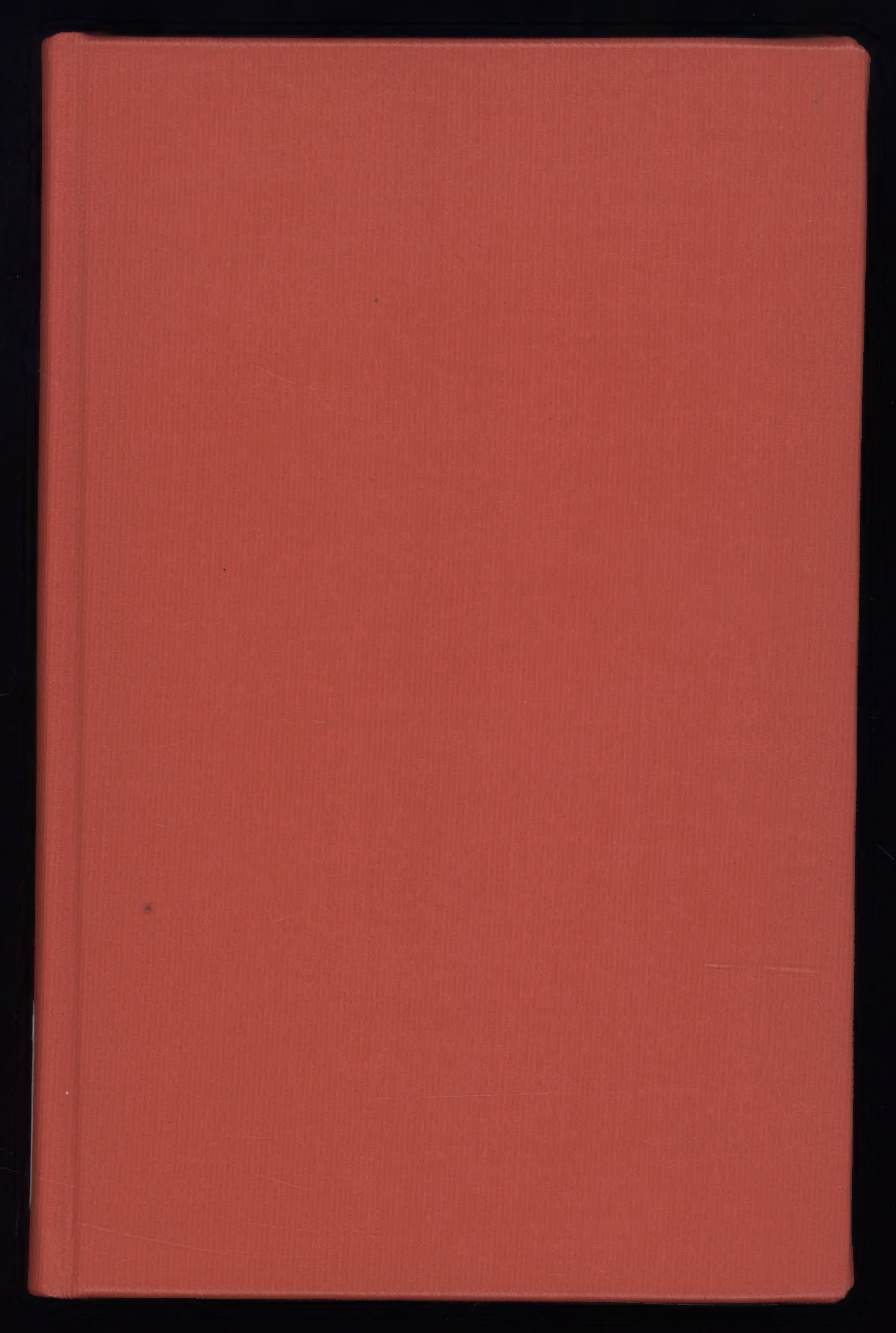
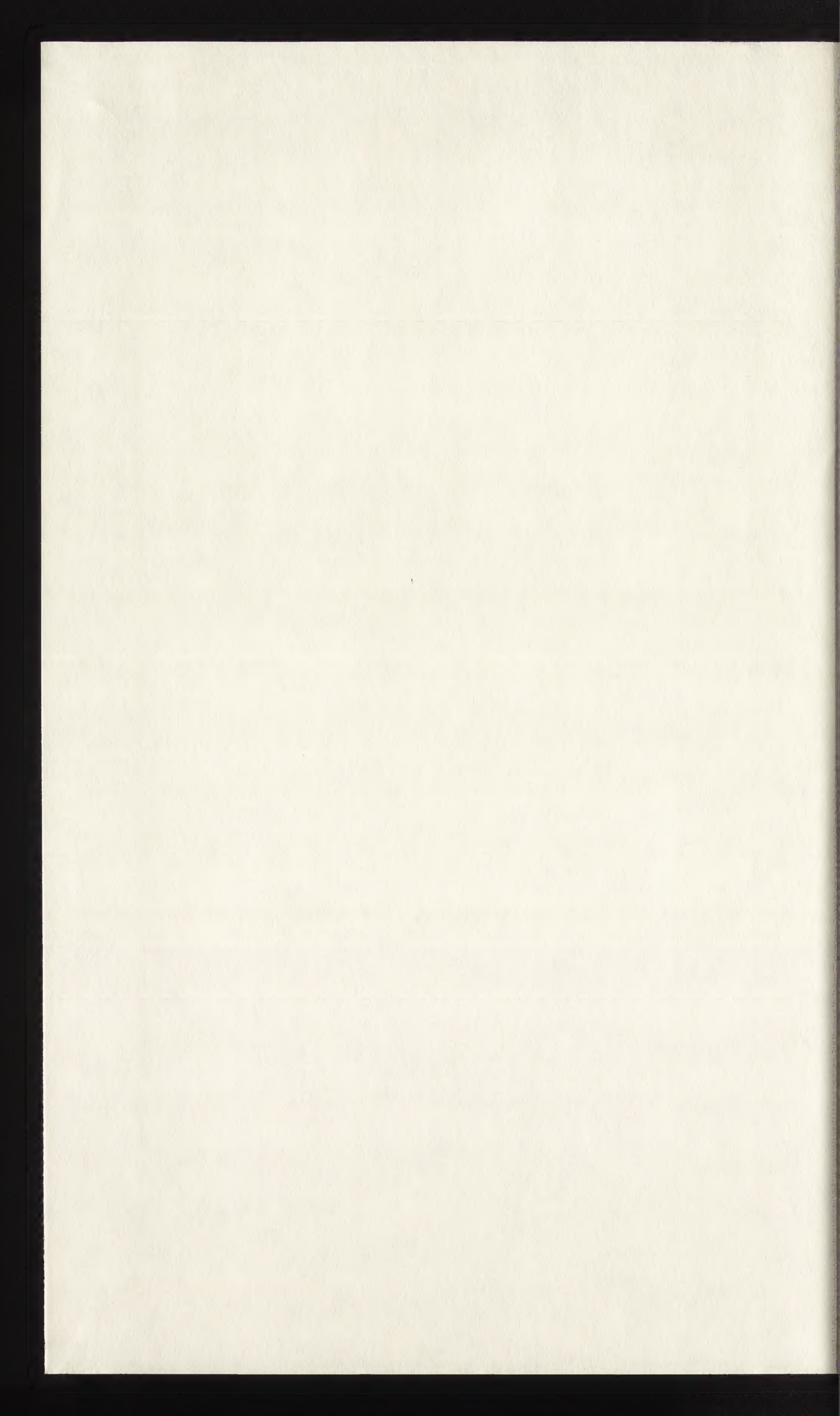










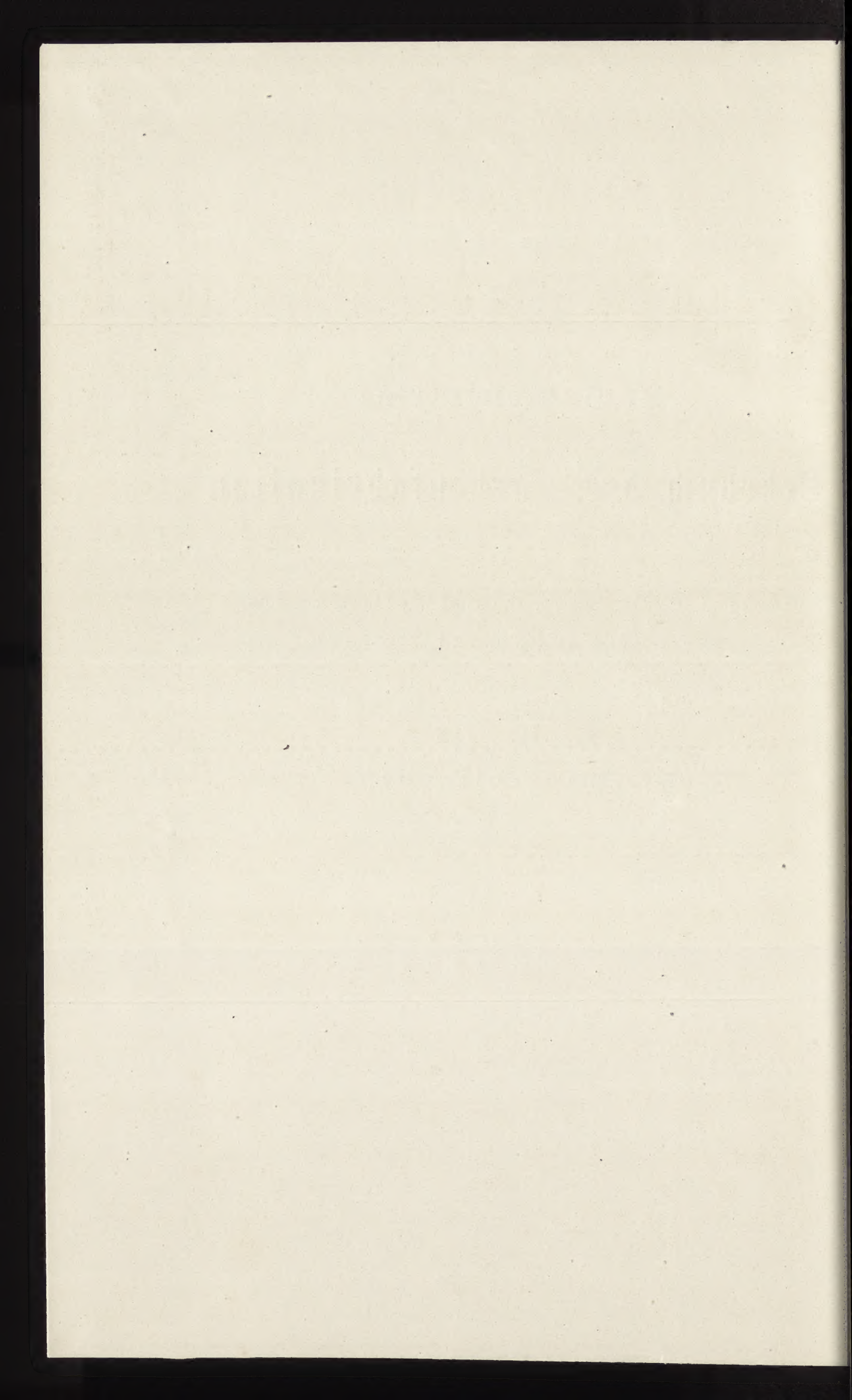
J. G. Gentele's

Lehrbuch der Farbenfabrikation

Anweisung zur Darstellung, Untersuchung und Verwendung
der im Handel vorkommenden Malerfarben

Zweiter Band

Die Mineralfarben



J. G. Gentele's

Lehrbuch der Farbenfabrikation

Anweisung zur Darstellung, Untersuchung und Verwendung
der im Handel vorkommenden Malerfarben

Zum Gebrauch
für
Farben-, Tusch- und Tapetenfabrikanten
Chemiker, Techniker, Kaufleute, Maler, Koloristen und
andere Farbenkonsumenten

Dritte umgearbeitete und stark vermehrte Auflage
herausgegeben von
Dr. A. Buntrock

Zweiter Band

Die Mineralfarben

Mit 58 in den Text eingedruckten Abbildungen

Braunschweig
Druck und Verlag von Friedrich Vieweg und Sohn
1909

Published September 10, 1909

Inhaltsverzeichnis.

Zweiter Band.

Erster Abschnitt.

Von den künstlichen Mineralfarben im allgemeinen und den Manipulationen bei ihrer Herstellung.

Zweiter Abschnitt.

Von der Bereitung der Mineralfarben und ihren Eigenschaften im Speziellen.

Dritter Abschnitt.

Von der Verwendung der Farben.



Zweiter Teil.

Erster Abschnitt.

Von den künstlichen Mineralfarben im allgemeinen und den Manipulationen bei ihrer Herstellung.

Unter die Mineralfarben gehören nach der allgemeinen Bedeutung dieses Wortes auch die aus dem Mineralreiche stammenden Erdfarben, von denen der erste Teil des vorliegenden Werkes handelte, und deren unterscheidendes Merkmal nach der daselbst gegebenen Erläuterung insbesondere darin besteht, daß dieselben zur Fertigstellung als Malerfarbe oder Farbenmaterial im wesentlichen nur einer mechanischen Vorbereitung bedürfen. Die künstlichen Mineralfarben werden zum Teil zwar auch natürlich gebildet im Mineralreiche, jedoch nie in einer ihrem Verbrauche genügenden Menge gefunden. Einesteils auf diesem natürlichen Vorkommen, sodann aber auch auf dem weiteren Umstande beruht die Bezeichnung der hier in Rede stehenden künstlichen Farben als „Mineralfarben", daß, wenn auch nicht die Farbe selbst, doch einer oder mehrere ihrer Bestandteile im Mineralreiche vorkommt, und daß der Hauptbestandteil aller künstlichen Mineralfarben gewöhnlich ein Metall, ein Metalloxyd oder eine andere Metallverbindung ist, die aus Mineralien gewonnen wird.

Das wesentliche Merkmal der künstlichen Mineralfarben im engeren Wortsinne besteht zum Unterschiede von den durch mechanische Verarbeitung gewonnenen natürlichen Mineralfarben oder Erdfarben aber darin, daß die Darstellung der künstlichen Mineralfarben sich stets auf einen chemischen Vorgang gründet. Außer wenigen Fällen, wie bei einigen Arten der Bleiweißfabrikation, der Zinkweißdarstellung, der Fabrikation des Ultramarins, des Zinnobers, beruhen diese chemischen Vorgänge im allgemeinen auf der Bildung von gefärbten oder sich färbenden Niederschlägen, welche zwei oder mehrere Flüssigkeiten miteinander hervorbringen. Diese Flüssigkeiten sind meistens Auflösungen von Salzen, bestehend aus einem Metalloxyde und einer Säure, oder auch von Salzen und einer festen Säure, wie z. B.

arsenige Säure, in Wasser; anderenfalls können jene Flüssigkeiten auch lediglich aus Säuren bestehen, die nur in flüssiger Gestalt im Handel vorkommen und so zur Verwendung gelangen.

Die Herstellung solcher Flüssigkeiten, welche die anzuwendenden Salze in Wasser gelöst enthalten, ist eine chemische Manipulation, die fast immer und bei jeder Farbe angewendet wird. Sowohl die Manipulation, wie den Vorgang nennt man Auflösung. Zuweilen hat die Auflösung auch nur den Zweck, die in Wasser löslichen Stoffe aus einer Farbe oder einem auf Farbe zu verarbeitenden Produkte wegzuschaffen.

Wenn sich durch Zusammenbringen der Flüssigkeiten neben dem Niederschlage, der die Farbe direkt gibt, in der Flüssigkeit neue chemische Verbindungen oder andere Salze bilden, wie das meistens der Fall ist, so können diese Salze leicht oder schwer löslich sein. In letzterem Falle kann bei unzureichender Wassermenge ein Teil des Salzes zugleich mit der Farbe niedergeschlagen werden und dieselbe als ein fremder, nicht dazu gehöriger Bestandteil in ihrer ursprünglichen reinen Beschaffenheit beeinträchtigen. In allen Fällen setzt sich der Niederschlag in mehr oder minder kurzer Zeit in der Flüssigkeit zu Boden. Man nennt dies das Absetzen desselben. Die Flüssigkeit kann durch Abgießen, Abzapfen, Abziehen mit Heber oder Kran von dem Niederschlag jedoch nur zum Teil getrennt werden, während in dem nicht abtrennbaren anderen Teile der Flüssigkeit der Niederschlag je nach seinem spezifischen Gewichte und Aggregatzustande mehr oder weniger schwebend zurückbleibt. Zugleich bleiben aber die in der Flüssigkeit gelösten Salze, und zwar außer den schon erwähnten schwer löslichen auch leichter lösliche, häufig derart hartnäckig an dem Niederschlage haften, daß derselbe, wenn man ihn ohne weiteres trocknete, infolge seines Gehalts an Salz das letztere bald als Beschlag auswittern lassen und hierdurch ebenso in seiner Färbung verschlechtert werden, wie im allgemeinen hart und unbrauchbar würde.

Um nun solche dem Niederschlage anhängende Salze zu entfernen, wird der Niederschlag aufs neue mit so viel Wasser, als die Gefäße zu fassen vermögen, aufgerührt, nach dem abermaligen Absetzen des Niederschlages in der Ruhe die Flüssigkeit wieder abgelassen, und dieses Verfahren so oft wiederholt, bis der obige Zweck nach Maßgabe der Erfahrung erreicht ist. Diese Behandlung mit Wasser nennt man kurzweg das Auswaschen der Farben. Selten wird dazu warmes oder gar kochendes Wasser, oder eine andere Flüssigkeit als Wasser angewendet.

Die gewonnenen Niederschläge, welche die Farben bilden, haben einen wesentlich verschiedenen Aggregatzustand, zeigen daher bei ihrer Manipulierung ein abweichendes Verhalten und erfordern eine entsprechend verschiedene Behandlung. Sie sind sehr schwer und kristallinisch; so setzen sie sich derart fest

ab, daß sie einen steifen Teig bilden, der sogleich auf Trockenbretter gelegt und auf diesen, ohne auseinander zu laufen, getrocknet werden kann.

Andere Niederschläge sind sehr voluminös. Sie können nicht anders als durch Filtration vom Wasser soweit befreit werden, daß sie einen mehr oder minder dicken, steifen Brei darstellen. Der letztere könnte zwar nun unmittelbar auf die Trockenbretter gebracht werden; da er aber in diesem Zustande immer noch 60 bis 75 Proz. Wasser enthält, das nicht weiter freiwillig abläuft und für das Trocknen eine zu lange Zeit beanspruchen würde, so unterwirft man solche voluminöse Farbenniederschläge vor dem Trocknen noch dem Auspressen in Leinen, durch welches das Wasser dringt, während die Farbe zurückbleibt. Zugleich wird durch dieses Pressen ermöglicht, die Farbe in vierkantige oder anders gestaltete regelmäßige Stücke zu formen, indem man sie aus den Preßtüchern in der gewünschten Form ausschneidet und hierauf erst die Stücke auf Brettern trocknet.

Viele Farben, die im Handel als Teig (en pâte) vorkommen und in dieser Form an Tapeten- und Papierfabriken abgegeben werden, unterwirft man ebenfalls zuvor der Pressung, damit der Teig recht steif wird und nicht zu wasserhaltig ist.

Die beim Pressen im allgemeinen anzuwendenden Manipulationen werden später noch beschrieben werden.

Da das Wasser sowohl bei der Auflösung der Salze als beim Auswaschen und zur Bildung der Niederschläge in großen Quantitäten verbraucht wird, so muß bei der Anlage einer Fabrik wohl berücksichtigt werden, daß Wasser in ausreichender Menge vorhanden ist. Je reiner, desto besser ist das Wasser. Ein nicht durch lehmige oder tonige Teile getrübtes Flußwasser ist recht gut anwendbar; ebenso das Wasser der Landseen, welches gewöhnlich klar ist, auch Brunnenwasser aus Brunnen in sandigem Gestein. Aber alles Wasser, welches beim Stehen Niederschläge von Moder oder Eisenoxyden gibt, ist in den meisten Fällen untauglich, da es den Farben die Reinheit auch dann benimmt, wenn jene fremden Stoffe keine chemische Wirkung ausüben.

Kalkhaltiges und gipshaltiges Wasser läßt sich zwar noch verwenden, gibt aber oft Trübungen beim Auflösen der Salze, welche reines Wasser nicht hervorbringt, doch ist der Einfluß eines solchen Wassers gering und bewirkt keine Veränderung der Niederschläge oder Farben.

Destilliertes Wasser wird bei der Darstellung der Mineralfarben nicht angewendet. Kann man Schnee- und Regenwasser von den Dächern aufsammeln, so könnte dieses, nachdem man es durch Leinen filtriert hat, statt destillierten oder anderen reinen Wassers da, wo nur kleine Quantitäten in Frage kommen, gebraucht werden, wie es bei einigen der empfindlichen Lackfarben der Fall ist, bei deren Bereitung man sonst destilliertes Wasser nötig hätte.

Diese allgemeinen Angaben über die chemischen Manipulationen bei der Farbenbereitung seien durch nachstehende ausführliche Erläuterungen ergänzt.

1. Von der Auflösung.

Dieselbe kann geschehen im kleinen, im großen, kalt oder warm.

Wenn ein hier in Frage kommender Körper oder eine Verbindung, die gewöhnlich ein metallisches Salz zu sein pflegt, sich in kaltem und warmem Wasser ungefähr in gleich großer Menge löst, so erfolgt doch die Lösung schneller, wenn dazu warmes Wasser genommen, oder das Wasser mit dem zu lösenden Körper erwärmt wird. Der Körper löst sich ferner um so rascher, je feiner er zerteilt ist, oder je kleiner die Stücke sind, in denen er angewendet wird, und je mehr der Körper in dem Wasser bewegt wird, weil durch diese Bedingungen seine Berührungsflächen mit dem Wasser gleichsam vervielfacht werden. Ebenso löst er sich leichter in einer größeren Menge Wasser, als in einer kleineren, wenn auch die letztere hinreicht, den Körper aufzulösen oder in sich aufzunehmen.

Die Menge eines Körpers, welche das Wasser in Lösung aufzunehmen vermag, variiert meistens je nach der Temperatur des Wassers, ist aber für eine bestimmte Temperatur des letzteren eine ganz konstante. Enthält das Wasser von einer bestimmten Temperatur so viel von einem Körper aufgelöst, als es bei dieser Temperatur überhaupt aufzulösen vermag, so nennt man diese Auflösung eine gesättigte. Löst sich von dem festen Körper in heißem Wasser mehr als in kaltem, so ist eine kalt gesättigte Lösung in höherer Temperatur nicht mehr gesättigt, sondern kann noch mehr von jenem Körper aufnehmen. Wird umgekehrt eine bei höherer Temperatur gesättigte Lösung wieder kälter, so scheidet sich das Aufgelöste zum Teil wieder aus. In den meisten Fällen ist das Ausgeschiedene kristallinisch, d. h. die Flüssigkeit läßt einen Teil des Gelösten auskristallisieren. Sollen daher Auflösungen schnell bewerkstelligt werden, so benutzt man zu ihrer Beschleunigung die Wärme; man verwendet ferner den Körper in zerkleinerter Form und rührt die Flüssigkeit um. Damit aber der in der Wärme aufgelöste Körper auch nach dem Erkalten der Flüssigkeit noch gelöst bleibt, verwendet man entweder von vornherein die hierzu erforderliche größere Menge Wasser, oder aber man setzt dieses Wasser der warm gesättigten Lösung nachträglich zu, ehe das Erkalten und die teilweise Ausscheidung eines Teiles des Gelösten erfolgen kann.

Im kleinen können obige Operationen versuchsweise ausgeführt werden teils in Bechergläsern, die man behufs Erwärmung der Flüssigkeit auf ein Sandbad stellt, teils auch in Porzellanschalen, in kleinen Kesselchen oder Pfännchen von Kupfer, verzinntem Kupfer oder, sofern es die Natur des zu lösenden Körpers gestattet, auch von Eisen.

Im großen benutzt man für kalte Auflösungen hölzerne Ständer, Kufen oder Gebinde von Holz, in welchen man den festen Körper mit Wasser unter öfterem Umrühren stehen läßt. Da dies aber zeitraubend ist, Platz und Gefäße unnötig lange in Anspruch nimmt, so zieht man es vor, die Auflösung heiß mit wenig Wasser zu bewerkstelligen, und sie dann in mehr Wasser zu gießen, so zwar, daß die Lösung lange nicht gesättigt, sondern mit Wasser vielfach verdünnt ist.

Zur heißen Auflösung im großen benutzt man eiserne, meistens jedoch kupferne und verzinnte, oder Kessel von Zinn, seltener von Blei, die mit einer gewöhnlichen Heizeinrichtung für das am Orte zugängliche Brennmaterial eingerichtet sind. Wenn die Kessel klein sind, so können sie zum Ausheben eingerichtet und dann unmittelbar an den Ort getragen werden, wo ihr Inhalt gebraucht werden soll. Es ist zweckmäßig oder doch bequem, von solchen Kesseln mehrere vorrätig zu haben. Sind die Kessel aber sehr groß, so müssen sie mit Ablaßkranen versehen sein, um die Flüssigkeit in Eimer oder andere Gefäße nach und nach abziehen und so an die geeignete Stelle transportieren zu können. Erlaubt es die Lokalität, so mauert man diese Kessel so hoch ein, daß man unter dem Kran eine Rinne anlegen kann, mittels welcher die abzuziehende Flüssigkeit gleich an den Ort ihrer weiteren Benutzung geleitet werden kann.

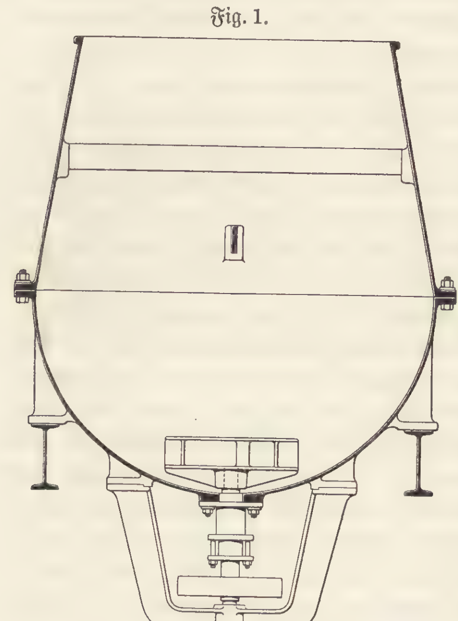
Bei Bereitung gesättigter oder konzentrierter Lösungen, sowie bei Auflösung von an sich schwer löslichen Körpern ist ein beständiges Umrühren zur Beschleunigung der Auflösung erforderlich. Das Umrühren ist auch in manchen Fällen deshalb unerläßlich, weil sich sonst der aufzulösende Körper leicht am Boden des Kessels festsetzt — „anbrennt“ — und dann noch schwerer aufzulösen ist. Dieses Anbrennen und Festsetzen einer Kruste kann außerdem das Zerspringen eiserner, Durchbrennen kupferner, Schmelzen und Durchlöchern zinnerner oder bleierner Kessel veranlassen. Zur Auflösung solcher Körper, die schwer löslich sind und gern zu Boden gehen, sind überhaupt Kessel mit Ablaßkran nicht zweckmäßig. In der Röhre des Krans setzt sich gern so viel von dem festen Körper ab, daß sie verstopft wird, und man muß dann doch zum Ausschöpfen seine Zuflucht nehmen. Heiße Lösungen schöpft man mit eisernen oder kupfernen, mit Stielen versehenen Schöpfgefäßen, Schapfen, aus, da in heißen Flüssigkeiten die Heber nicht ziehen, indem sie sich mit Wasserdampf anfüllen und dadurch unwirksam werden.

Das Material des für die Auflösung zu benutzenden Kessels richtet sich nach der chemischen Beschaffenheit des zu lösenden Körpers. So darf Kupfervitriol nicht in eisernen Kesseln gelöst werden, weil daraus Kupfer gefällt und statt dessen das Eisen des Kessels gelöst wird; ebenso nicht Alaun, wenn derselbe eisenfrei bleiben soll, denn beim Kochen löst die alaunhaltige Flüssigkeit das Eisen sehr rasch, sogar unter Wasserstoffgasentwickelung. Wenn daher in den

Vorschriften für Bereitung der Farben Kessel von einem bestimmten Metall vorgeschrieben sind, so hat das immer eine ähnliche Ursache, und man will einen Übelstand vermeiden, der bei Anwendung anderer Metalle eintreten würde.

In Farbenfabriken, welche ihre mechanischen Arbeiten durch Dampfkraft bewerkstelligen, können an Stelle der vorgeschriebenen Kessel kleinere oder größere, mit Dampf zu heizende, hölzerne Kufen zur Auflösung benutzt werden. Man läßt in diese Kufen, welche das Wasser und den zu lösenden festen Körper enthalten, ein Dampfrohr von Blei oder Kupfer und von 3 bis 4 cm Röhrendurchschnitt am Boden des Gefäßes ausmünden und durch dasselbe so lange Dampf einströmen, bis die Auflösung erreicht ist. Da hierbei die Flüssigkeit durch Verdichtung von Wasserdampf an Volumen zunimmt, so darf man das Gefäß anfangs nie ganz anfüllen, weil es sonst bald überlaufen würde, oder doch vor der völlig bewerkstelligten Auflösung teilweise entleert werden müßte. Nur in dem Falle, wenn täglich viele und größere Quantitäten von Auflösungen gemacht werden müssen, lohnt sich die Anlage eines besonderen Dampfkessels lediglich für diese Auflösungen.

Fig. 1.



Wo aber die Fabrikation nicht ununterbrochen fortgeht und daher nicht gestattet, allen durch das Anheizen des Dampfkessels produzierten Dampf vollständig auszunutzen, da wäre es ein Verlust, einen Dampfkessel für den in Rede stehenden Zweck der Auflösung anzuheizen und nach kurzer Zeit, vielleicht schon nach einigen Stunden, wieder erkalten zu lassen. In diesem Falle ist daher zur Auflösung die Anwendung mehrerer der oben erwähnten, direkt zu heizenden Kessel vorteilhafter und bequemer.

Eine für die Auflösung sehr geeignete Vorrichtung wird von Werner u. Pfleiderer, Cannstatt, gebaut. Von der Anwendung des Dampfes wird hierbei Abstand genommen, weil viele Materialien, z. B. chromsaures Kali, Bleizucker usw., keine Wärme vertragen. Die Konstruktion der Vorrichtung ist aus der Fig. 1 ersichtlich. Das zu lösende Material wird samt der Flüssigkeit mittels eines Tangentialrades in dessen Mitte angesaugt und seitlich mit be=

deutender Gewalt herausgeschleudert. Indem das Material das Innere des Tangentialrades durchläuft, an der Wand des eiförmig gestalteten Troges emporsteigt und in der Achse des Troges dem Tangentialrade wieder zuströmt, wird es vielfacher Bewegungsänderung, also einer sehr energischen Wirkung ausgesetzt.

Wenn die Auflösungen der festen Körper hergestellt sind, welche man dann wohl auch oft Laugen nennt, z. B. statt Vitriollösung Vitriollauge, so sind sie häufig trübe, entweder weil das Gelöste mechanisch hineingekommene Unreinigkeiten enthielt, oder auch das Wasser Bestandteile, z. B. Gips, die eine Trübung hervorbringen, oder weil beides zu gleicher Zeit stattfindet. Bei der Fabrikation von schönen feurigen Farben ist es nun aber unerläßliche Bedingung, daß keine Unreinigkeiten mit in die Niederschläge eingehen, welche ihnen sonst die Schönheit benehmen. Daher muß man die Lösungen vor ihrer Anwendung davon befreien. Das Filtrieren ist im großen meistens nicht ausführbar, erfordert zu viel Zeit und Platz. Man erreicht denselben Zweck aber auch durch einfaches Absetzenlassen der Lösungen in der Ruhe, welches bei manchen Flüssigkeiten nur einige Stunden erheischt, bei anderen über Nacht erfolgt. Man füllt die Lösungen zu diesem Behufe gewöhnlich in kleinere hölzerne Gefäße, welche gewöhnlich, und oft ist das durchaus notwendig, über die Präzipitierständer, in denen die Auflösung einen Niederschlag geben soll, derart angeordnet werden, daß ihr Inhalt durch einen Hahn oder Zapfen in die Ständer abgelassen werden kann. Dieser Hahn muß in geringer Höhe über dem Boden des Gefäßes eingesetzt sein, damit nur die reine Lösung abfließt, das Unreine mit wenig Flüssigkeit aber zurückbleibt. Schon aus dem oben Gesagten geht hervor, daß die Auflösung des festen Körpers mit so viel Wasser bewirkt sein muß, um das Gelöste auch beim Erkalten der Flüssigkeit gelöst zu erhalten, oder es muß in den Absetzgefäßen wenigstens noch das hierzu nötige Wasser hinzugesetzt werden. Die unreine in den Absatzgefäßen zurückbleibende Lösung sammelt man, filtriert sie besonders und setzt sie zeitweise anderen Lösungen derselben Körper zu.

Im kleinen kann man zur Klärung der Lösungen den analogen Weg einschlagen, oder die Lösung unter Anwendung eines Glastrichters durch weißes Filtrierpapier oder auch mittels Leintuchfilter filtrieren, weil hier die Arbeit versuchsweise ohne Rücksicht auf Zeit und Kosten geschieht.

2. Von der Niederschlagung oder Präzipitation.

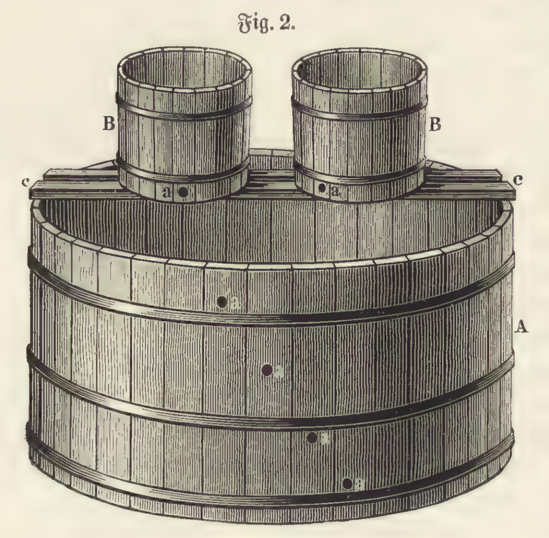
Wenn die Lösungen auf eine der oben angegebenen Weisen geklärt sind, so werden sie zusammengelassen oder gemischt, und zwar am häufigsten, indem man das zu ihrer Aufnahme bestimmte Präzipitiergefäß erst so weit mit Wasser anfüllt, daß nach dem Hinzufügen der Auflösungen das Gefäß durch die Flüssig-

keiten insgesamt bis auf einige Zoll unter den oberen Rand angefüllt wird. Soll der Niederschlag kristallinisch werden, so unterläßt man nach dem Zusammenlaufen der Flüssigkeiten ein öfteres Umrühren; soll aber der Niederschlag nicht kristallinisch und schwer, sondern leicht und voluminös werden, so rührt man während des Zusammenlaufens beständig um, und fährt auch später noch, je länger, desto zweckentsprechender, mit dem Umrühren der Flüssigkeiten fort.

Im kleinen kann das Zusammengießen aus zwei kleineren Gläsern in ein drittes größeres Glas, oder aus zwei kleineren Holzgefäßen, Eimern, in ein drittes größeres Holzgefäß erfolgen, wobei man wegen des Umrührens wie oben zu verfahren hat.

Im großen verwendet man stets hölzerne, große Bottiche von 2 bis 2,50 m Durchmesser bei 1,40 bis 1,50 m Höhe, welche mit eisernen Reifen gebunden sind. Wenn man des Platzes wegen die Ständer, in denen man die Flüssigkeiten vorher klären läßt, nicht neben die Präzipitiergefäße auf besondere Gestelle placieren kann, so legt man auf die Präzipitierständer zwei Stücke starker, vierkantiger, hölzerner, kleiner Balken, auf welche man jene Abklärungsständer setzt, wie Fig. 2 angibt, welche die ganze Präzipitieranstalt darstellt.

Fig. 2.



A Präzipitierstand. *BB* Abklärungsständer auf den Trägern *cc*; *aaa* Zapfen an den Gefäßen, um die Flüssigkeiten abzulassen. Der Präzipitierstand und die ganze Vorrichtung muß so stehen, daß man zum Umrühren Platz hat und laufendes Wasser zugeleitet werden kann; endlich muß sie auch auf einem Gerüste stehen, so daß man aus dem untersten Zapfen oder Krane des Präzipitierstandes den ganzen Inhalt in untergesetzte Eimer oder andere kleinere Gefäße ablassen oder abzapfen kann.

Zum Umrühren bedient man sich hölzerner Krücken (Fig. 3), mit welchen man Stöße in die Flüssigkeit und Hube nach oben vollzieht, um das Ganze möglichst genau durcheinander zu mischen, was nicht so geschwind erfolgt, wie man glauben möchte; denn man bemerkt oft bei Bildung der Niederschläge, daß

die Flüssigkeit anfangs und während einer geraumen Periode stellenweise ein ganz anderes Aussehen hat, als später nach längerem Umrühren.

Wenn die Präzipitation ausgeführt ist und der Niederschlag eine weitere Behandlung nicht erfahren soll, so läßt man ihn nach gehörigem Umrühren in der Flüssigkeit in Ruhe. Er setzt sich dann je nach seiner Beschaffenheit, wie oben erwähnt, früher oder später in dem Präzipitiergefäße zu Boden. Bei manchen Niederschlägen dauert dies nur einige Stunden, bei anderen mehrere Tage. Wenn dieses Absetzen, wobei man natürlich das Ganze in Ruhe lassen muß, erfolgt ist, so zieht man die Zapfen der Gefäße von oben nach unten ab,

Fig. 3.



d. h. man öffnet erst den oberen Zapfen, wenn die Flüssigkeit bis dahin ausgelaufen ist, den nächsten nach unten, und fährt damit so lange fort, als es angeht, ohne daß Niederschlag mit folgt. Sind die Farben hell, wie Chromgelb, oder weiß, so erscheint die Flüssigkeit über dem Niederschlage durchsichtig, und man kann die Grenze zwischen beiden deutlich erkennen, also vorher bestimmen, wie weit die Flüssigkeit sich abziehen läßt, ohne daß die Farbe mit folgt. Sind die Niederschläge aber dunkel, z. B. blau, so ist dies unmöglich. Man muß in letzterem Falle den Zapfen sehr vorsichtig und nur zum Teil ziehen, zugleich ein Gefäß vor die Ausflußöffnung halten, um in demselben die Farbe aufzufangen, wenn etwa statt heller Flüssigkeit der Niederschlag mitfolgt. Geschieht letzteres an einer unteren Zapfenöffnung, so darf man diesen Zapfen nicht ziehen, denn der Niederschlag hat sich noch nicht so tief abgesetzt, sondern steht noch über diesem Zapfen oder doch ebenso hoch wie derselbe.

3. Vom Auswaschen der Niederschläge.

In den meisten Fällen erfolgt das Auswaschen, welches den schon erwähnten Zweck hat, schwer lösliche Salze, oder überhaupt dem Niederschlage anhängende Salze zu entfernen, in eben denselben Gefäßen, in denen der Niederschlag hervorgebracht wurde. Es geschieht einfach so, daß man die Ständer, nachdem die erste Flüssigkeit abgezogen ist, aufs neue mit Wasser füllt und den Niederschlag damit gut durchrührt. Dieses Umrühren muß recht gründlich geschehen, wenn die adhärierenden Salze sich dem Wasser mitteilen sollen, besonders wenn sie schwer löslich sind. Hierauf überläßt man die Flüssigkeit wieder der Ruhe, damit der Niederschlag sich wie vorhin absetzen könne, was jetzt oft leichter und rascher als früher erfolgt, weil das spezifische Gewicht der Flüssigkeit ein geringeres geworden ist. Nach dem Absetzen in der Ruhe entfernt man die Flüssigkeit wie vorhin und wiederholt dann diese Behandlung mit Wasser noch einige Male je nach Bedürfnis.

Wenn man die Niederschläge von vornherein in sehr verdünnten Lösungen macht, so hat man den Vorteil, weniger oft auswaschen zu müssen, weil dann an und für sich verhältnismäßig weniger Salze im Niederschlage vorhanden und wegzuschaffen sind.

Durch einfache Berechnung kann man leicht finden, wie viel Salze einem Niederschlage bei jeder Art und jeder folgenden Abwässerung noch beigemengt sein oder ihm anhängen können. Der gesamte Inhalt des Präzipitiergefäßes von 1,50 m Höhe bilde nach bewirkter Präzipitation eine Flüssigkeitssäule von z. B. 1,2 m Höhe, und diese enthalte x Kilo Salze. Nach dem ersten Absetzen und Abziehen bleibe insgesamt eine Flüssigkeitssäule von z. B. 0,30 m zurück, so sind in derselben nur noch $^1/_4\,x$ Kilo Salze enthalten. Bringt man nun wieder so viel Wasser hinzu, daß das Gesamtvolum des Gefäßinhaltes ebenso groß wird, wie vor dem Abzapfen der ersten Flüssigkeit, und zieht aufs neue bis auf 0,30 m, also bis zu $^1/_4$ des Gesamtinhalts ab, so sind in dem letzteren nur noch $\left(\frac{1}{4} \times \frac{1}{4}\right) = \frac{1}{16}\,x$ Kilo Salze vorhanden. Nach Wiederholung des Auffüllens und Abziehens bleiben noch $\left(\frac{1}{16} \times \frac{1}{4}\right) = \frac{1}{64}$, nach abermaliger Wiederholung beider Operationen nur $\left(\frac{1}{64} \times \frac{1}{4}\right) = \frac{1}{256}\,x$ Kilo Salze. Bei dieser geringen Menge noch vorhandener Salze erscheint der Niederschlag, nachdem er überdies seines Wassergehaltes bis auf 50 bis 60 Proz. entledigt ist, so gut als vollständig frei von Salzen. Das Vorhandensein der letzteren läßt sich durch Reagenzien konstatieren, z. B. schwefelsaure Salze durch Lösung von Chlorbaryum, welches in dem letzten Ablaufwasser keine erhebliche Trübung mehr hervorrufen darf. Sind die auszuwaschenden Salze schwer löslich, so schließt man auf ihre mehr oder weniger vollständige Entfernung entweder aus der angewendeten Menge von Wasser, oder ebenfalls durch das Verhalten des Waschwassers gegen Reagenzien.

Es versteht sich von selbst, daß man im kleinen mit der Entfernung des Wassers von den Niederschlägen und des Waschwassers ebenso oder analog verfahren kann, nur mit dem Unterschiede, daß man die Flüssigkeit durch Neigung der Gefäße von den Niederschlägen abfließen läßt oder dekantiert.

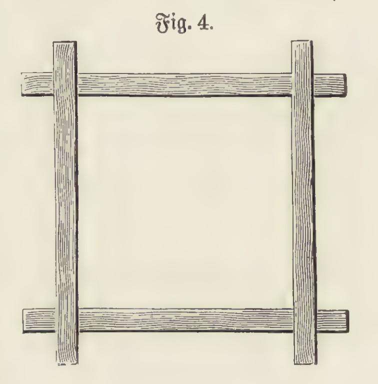
4. Vom Filtrieren.

Das Filtrieren muß jedesmal erfolgen, wenn die Niederschläge nicht kristallinisch sind und sich nicht zu festen Massen, zu einem steifen Brei mit so geringem Wassergehalt absetzen, daß derselbe nicht auseinander läuft, also unmittelbar zum Trocknen auf Bretter gelegt werden kann. Das Filtrieren ist meistens die schwierigste Arbeit bei der Farbenfabrikation, namentlich dann, wenn bei

einigermaßen großem Betriebe, jedoch bei beschränkter Filtriereinrichtung und Räumlichkeit, verschiedene Farben abwechselungsweise in ein und demselben Lokale unter Anwendung der nämlichen Filtervorrichtungen hergestellt werden müssen. Diese Schwierigkeiten fallen aber weg, wenn Farbenfabrikation und Filtration in so großem Maßstabe betrieben werden, daß für jede Farbe eine eigene, hinlänglich große Filterpresse zur Verfügung steht. Denn der Raum, welchen die Filterpressen im Vergleich mit anderen Filtriervorrichtungen in Anspruch nehmen, ist ein viel geringerer und die Ausführung der Filtration mittels dieser Apparate erfordert eine weit kürzere Zeit.

Von den Filterpressen wird weiter unten die Rede sein, hier nur von solchen Filtrationen, die allgemein bei mittelgroßen Fabrikationen gebräuchlich sind und bei denen die Anwendung von Filterpressen mehr Nachteile als Vorteile bringen würde, weil die beim jedesmaligen Übergang zu einer anderen Farbe erforderliche Reinigung dieser Pressen und die damit verbundene Mühe und Arbeitsunterbrechung den anderweiten Vorteil jener Pressen völlig neutralisieren würde.

Fig. 4.



Man benutzt zum Filtrieren allgemein eine feste dichte Leinwand, deren Gewebe jedoch andererseits für manche Farben, z. B. für die wolligen Niederschläge des Chromgelbs, nicht zu dicht sein darf. Man schneidet von dieser Leinwand quadratische Tücher ab, gewöhnlich von 66 bis 70 cm Seitenlänge. An allen vier Seiten läßt man nun in den Saum starke, gut gedrehte Hanfschnüre einnähen, deren jedes Ende noch 25 bis 30 cm über den Saum hinausgeht und dort mit einem Knoten versehen wird, damit die Schnüre sich nicht auflösen und zerfasern. An jeder der vier Ecken des Tuches erhält man auf diese Weise zwei Schnurenden. Zu jedem so hergerichteten Filtriertuche gehört ferner ein Filtrierrahmen oder Tenakel. Man verfertigt letztere am zweckmäßigsten aus vier abgehobelten Latten, die etwa 8 bis 9 cm länger sind als die Seiten der Filtriertücher. Diese Latten werden so zusammengefügt, daß sie einen quadratischen Rahmen von der Größe der Filtriertücher bilden, über dessen vier Kreuzungspunkte die Latten 6 bis 8 cm hervorragen. Am Kreuzungspunkte ist in jede Latte ein Einschnitt gemacht, so daß jede zur Hälfte in dem Einschnitte der anderen liegt.

Fig. 4 stellt einen solchen Filtrierrahmen oder Tenakel vor. Auf diese Rahmen werden die Filtriertücher mittels ihrer Schnüre derart festgespannt, daß jede Ecke des quadratischen Tuches eine Ecke des Rahmens trifft, während

man die Schnüre um das hervorragende Kreuz des Rahmens schlingt und hier festknüpft. Ein starkes Ausspannen des Tuches ist hierbei deshalb notwendig, weil einerseits selbst ein sehr stramm gespanntes Tuch beim Auffüllen der zu filtrierenden Masse einen zur Aufnahme der letzteren hinlänglich tiefen Sack bildet, andererseits aber durch schlaffe Spannung des Tuches jener Sack nicht etwa vergrößert, sondern vermöge seiner konvexeren Form im Volumen verkleinert wird. Hat man nicht Gelegenheit, die Tücher nach dem Aufbinden mit dem Rahmen in Wasser einzutauchen, so muß dies vor dem Aufbinden geschehen.

So hergerichtet ist das einzelne Filter zum Gebrauche fertig. Zur Ausführung der Filtration ist dasselbe nun mit dem Rahmen derart auf ein Gestell zu legen, daß das Filtriertuch frei und unberührt hängt. Am bequemsten dazu passend ist ein bewegliches Gestell, bestehend aus zwei Holzböcken, auf welche man parallel zwei starke Latten oder Stangen in solchem Abstande voneinander legt, daß je zwei entgegengesetzte Seiten eines Filtrierrahmens darauf liegen können. Auf diese Latten kann nun die ihrer Länge entsprechende Anzahl von Rahmen nebeneinander gelegt werden. Die Böcke haben am besten Nabelhöhe; diese gestattet ein bequemes Füllen der Filter und das Untersetzen von Eimern unter die Filtriertücher, für welche jedenfalls ein entsprechender Platz zur Verfügung stehen muß. Mehrere solche Gestelle müssen in einer Fabrik vorhanden sein, und wenn alle Filtriertücher und Rahmen in einer Fabrik von gleicher Größe sind, so vermeidet man ein anderenfalls sehr lästiges, jedesmaliges Zusammenpassen der den Rahmen entsprechenden Tücher.

Das Filtrieren durch die in angegebener Weise angeordneten Filter geschieht nun folgendermaßen: Erst werden die Tücher mit Wasser angenetzt oder in dasselbe eingetaucht, was nicht mehr nötig ist, wenn sie von vornherein naß aufgebunden sind. Dadurch verdichten sich die Maschen der Leinwand, sie ziehen sich zusammen und der Niederschlag läuft nicht so leicht hindurch, wie durch trockene Tücher. Man stellt alsdann einen Handeimer oder ein anderes kleines passendes Gefäß unter jedes Filter, und zwar genau unter die Spitze des Sackes, den das Tuch beim Eingießen der flüssigen Masse durch deren Druck bildet. Hierauf wird der zu filtrierende Niederschlag entweder in Handeimern oder entsprechend großen Gefäßen herbeigetragen und mittels Schöpfgefäßen — eiserner, kupferner oder hölzerner Schöpfer, je nach der Natur der Farbe — in einem langsamen Strahle auf die Mitte des Filters gegossen, bis dasselbe angefüllt ist. Bei lange gebrauchten Tüchern muß man beim Aufbinden derselben die Schnüre jedesmal probieren, ob sie für das Gewicht der mit Flüssigkeit ganz angefüllten Filter nicht zu schwach geworden sind. Im Anfange der Filtration läuft stets trübe Flüssigkeit, oft so lange, bis die Filter voll sind. Dieses erste, unklare Filtrat, zu dessen Aufnahme die obenbemerkten Eimer untergestellt wurden,

bringt man, um die darin schwebenden Farbenteile nicht verloren gehen zu lassen, stets wieder auf die Filter zurück. Bald aber kommt helle Flüssigkeit, welche man, indem man zugleich die untergestellten Gefäße als nunmehr unnötig entfernt, weglaufen läßt. Oft läuft das Filtrat sehr langsam ab, der Niederschlag setzt sich zu einer festen Masse auf dem Tuche fest, während über dem kompakten Niederschlage eine klare und helle Flüssigkeitsschicht steht. In diesem Falle kann man die Filtration beschleunigen, indem man das Filter mit dem Rahmen auf einer Seite vorsichtig hebt, so daß die Flüssigkeit zum großen Teile auf der anderen Seite hell herausläuft. Stets läßt sich eine schnellere Filtration dadurch erzielen, daß man den sich am Tuche absetzenden Brei vom Rande nach der Mitte schiebt, so daß die Flüssigkeit wieder näher mit der Leinwand in Berührung kommt. Während dieser Manipulation ist man namentlich bei solchen Farben, die anfangs lange trübe laufen, genötigt, einen Eimer unterzusetzen, weil derartige Niederschläge infolge der obigen Behandlung einige Minuten lang wieder trübe filtrieren.

Hat das zu Filtrierende auf dem Tuche die Gestalt eines mehr oder weniger festen Breies angenommen, so tropft gewöhnlich keine Flüssigkeit mehr ab, der Brei wird aber durch Verdunstung der letzteren steifer. Durch Filtration läßt sich ein solcher Brei nun nicht weiter vom Wasser befreien. Man nimmt ihn daher ab und beschickt die Tücher aufs neue. Nach mehrmaligem Gebrauche oder beim Beendigen der Arbeit müssen die Tücher einige Male in Wasser ausgewaschen werden. Sie halten besser, wenn man sie nie trocknen läßt. Läßt man die Tücher aber trocknen, ohne sie vorher gewaschen zu haben, so werden sie bald zerstört und zerfressen, namentlich die Schnüre, besonders wenn die filtrierten Flüssigkeiten säurehaltig waren.

Für jede besondere Art von Farbe müssen natürlich besondere Filtriertücher gehalten werden.

Sind die Massen des zu Filtrierenden groß, so nehmen die Filtriertücher bei Benutzung der oben beschriebenen einfachen und beweglichen Filteraufstellung eine zu große Fläche in Anspruch. Man errichtet dann behufs besserer Ausnutzung des vorhandenen Raumes solide Filtergestelle, in denen man zwei bis drei Filterreihen übereinander anbringen kann. Man legt dann unter die Spitzen der Tücher jeder Reihe eine Rinne von Holz, welche das Ablaufende aufnimmt, welches, so lange es trübe abläuft, am niedrigsten Ende der geneigten Rinne in einem Gefäße aufgesammelt werden kann.

Statt dieser Einrichtung benutzt man wohl auch größere Ständer oder Kufen oder Kasten von Holz, deren Seiten entweder oben mit vielen kleinen Löchern versehen, oder in welchen Rippen von dünnen Lattenstückchen der Länge nach in vertikaler Lage mit kupfernen Stiften befestigt sind. Man stellt alsdann diese Ständer, Kufen oder Kasten im ersteren Falle, wenn kleine Löcher

an der Seite eingebohrt sind, in andere niedrige und wasserdichte Kasten oder Kufen, welche mit einem Ablaufkran oder Zapfen versehen sind. Im zweiten Falle sind diese Behälter selbst damit versehen. Diese Gefäße oder Behälter werden nun mit einem Sacke, der aus Leinwand zusammengenäht ist und welcher die Form der Gefäße hat, ausgefüllt und belegt, so daß die Leinwand dicht an die Wände derselben anschließt. Durch Knopflöcher am oberen Ende des Sackes erhält man seine Seiten aufrecht, indem man sie über kupferne Knöpfe zieht, die an den Seiten, am Rande und außerhalb der Gefäße eingeschlagen sind. So ist der Sack gewissermaßen aufgehängt und ohne viele Falten ausgespannt, hat auch am Boden Ruhepunkte genug, um die Last zu tragen. Man gießt nun den flüssigen Brei nach vorheriger Benetzung des Sackes mit Wasser eimerweise hinein, bis er voll ist. Im ersten Falle, wenn das Gefäß in einem zweiten steht, sammelt sich das anfangs trübe Filtrat in diesem zweiten Gefäße und wird so lange zurückgegossen, bis helle Flüssigkeit kommt. Im anderen Falle sammelt sich das erste, trübe Filtrat außerhalb des Sackes zwischen den eingenagelten Rippen, und man läßt ebenfalls so lange durch den Kran das Trübe ablaufen, das man zurückgießt, bis die Flüssigkeit hell abläuft, worauf alles in Ruhe gelassen wird. Zu solchen Gefäßen kann man oft größere Transport- oder Weinfässer anwenden, und man erhält deren zwei, wenn man sie in der Mitte durchsägt. Wenn der Brei in diesen Filtern steif geworden ist, so wird er herausgenommen; hierauf werden die Filter aufs neue beschickt und zwar so oft, bis zuletzt die Filtration eine zu langsame und nun das Herausnehmen und Waschen der Säcke notwendig wird. Das Herausnehmen des Breies geschieht mit passenden hölzernen oder kupfernen Löffeln, deren Stiel hinreichend lang ist, um auf den Boden der Filter gelangen zu können, ohne sich hinabbiegen und ohne die Arme dabei beschmutzen zu müssen.

Um ein Gefäß zur Aufnahme der abfließenden Flüssigkeit untersetzen zu können, hat man die Wahl, entweder für dasselbe eine Vertiefung oder Grube herzurichten und dann den Filtrierapparat auf die ebene Erde zu stellen, was wegen der Entleerung am bequemsten ist; oder man placiert den Filterapparat in der erforderlichen Höhe auf ein hölzernes Gerüst, muß aber dann, sobald die Oberkante des Filterkastens über die Brusthöhe hinausgeht, behufs Entleerung des Filters eine entsprechend hohe Treppe ansetzen.

Die filtrierten Niederschläge halten nun noch eine Menge Wasser zurück, 50 Proz. und darüber, wie steif sie auch sein mögen. Dieselben werden zu Farben en pâte für Tapeten- und Papierfabriken teils ohne weiteres mit diesem Wassergehalte versandt, teils erst nach vorgängigem Auspressen von Wasser. Wenn die Niederschläge aber getrocknet werden sollen, so ist ihr Wassergehalt jedenfalls möglichst abzupressen, um dadurch teils die zum Trocknen erforderliche Zeit abzukürzen, teils durch diese Abkürzung der Trockenzeit einen entsprechenden

Raum in den Trockenstuben zu ersparen, abgesehen davon, daß man dem Farbenteige oft durch das Pressen eine angenehme Form geben will.

Der Käufer und Verkäufer prüft den Farbenteig leicht auf die Weise, daß er eine kleinere Quantität desselben genau abwägt, trocknet und den Trockenrückstand wieder wägt. Der hierdurch gefundene Gewichtsverlust ergibt dann mittels einfacher Berechnung direkt den Prozentgehalt des Teiges an trockener Farbe. Der Steifigkeitsgrad des Teiges allein gestattet keinen zutreffenden Schluß auf seinen Gehalt an trockener Farbe.

5. Vom Auspressen der Farben und Niederschläge.

Um Niederschläge in ganz kleinem Maßstabe auszupressen, benutzt man ein Stückchen Leinwand, legt etwa einen Bogen Löschpapier darauf, und auf diesen mehr oder weniger der zu pressenden Farbe. Man schlägt alsdann von den Seiten her die Leinwand ganz so zusammen, wie man ein Briefkuvert aus Papier zusammenlegt, und die Farbe ist auf diese Art ringsum eingeschlossen. Hat man die Leinwand zugleich auf ein vierkantiges kleines Brettstück gelegt, so läßt sich das Ganze sehr bequem an eine abgesonderte Stelle bringen, wo die ablaufende Flüssigkeit keinen Schaden verursacht. Man legt nun auf das so hergerichtete Leinwandkuvert ein ähnliches Brettstückchen und beschwert es derart erst mit kleineren, dann immer größeren Gewichten, daß das obere Brett stets in horizontaler Lage bleibt. Es läuft nun bald alles Wasser ab und der zurückbleibende Kuchen kann getrocknet werden. Braucht nach der Natur der zu pressenden Farbe hierbei kein Papier auf die Leinwand gelegt zu werden, welche jedenfalls dann angefeuchtet werden muß, so fällt damit die etwas schwierigere Arbeit weg, nach dem Trocknen das Papier vom Farbenkuchen rein abzulösen.

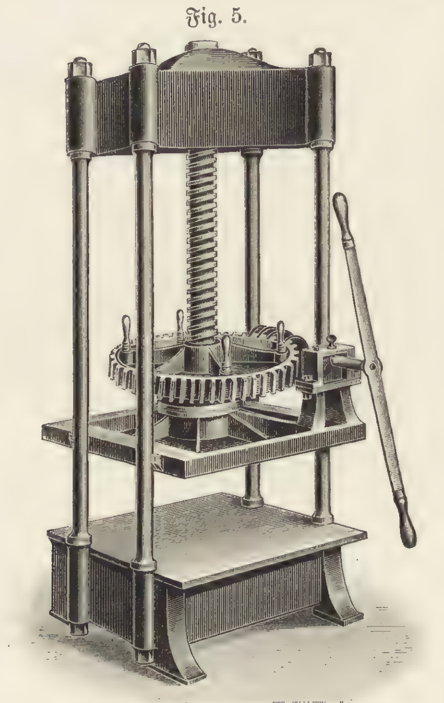
Ganz kleine Farbenproben, welche man in doppelt und dreifaches Löschpapier einschlägt, preßt man zwischen der flachen Hand aus, um bald eine trockene Probe zu haben; aber eben so rasch kommt man zum Ziele, wenn man von dem nassen Teige etwas auf einen porösen Ziegelstein legt, der das Wasser ungemein rasch einsaugt.

Zum Pressen der Farben im größeren Maßstabe, namentlich da, wo vielerlei Farben dargestellt werden, bedient man sich am besten der gewöhnlichen Schraubenpressen, da hydraulische und andere Pressen zu teuer sind, meistens nicht genug beschäftigt werden können und für jede Art von Farben, z. B. für die gelben, blauen, grünen, eine besondere Presse zweckmäßig, ja in dem Falle durchaus notwendig ist, wenn diese verschiedenen Farben zu gleicher Zeit hergestellt werden müssen. Fig. 5 stellt eine größere Schraubenpresse der Firma Stollberg-Offenbach dar.

Wenn eine Schraubenpresse mit einer breiten, hölzernen Bodenplatte versehen ist, so läßt man an deren Seiten ringsherum eine dünne Randleiste auf-

setzen, damit die ausgepreßte Flüssigkeit auf der Platte zusammenläuft und vorn, wo die Leiste eine Öffnung hat, in ein untergesetztes Gefäß abfließt. Es gehören ferner zum Betriebe der Presse einige Dutzend Bretter von 3 bis 4 cm Dicke, von der Länge der Bodenplatte und der Breite, daß drei oder vier sie decken. Sodann sind erforderlich einige Stücke Eichenholz von ringsum 12 cm Dicke und derselben Länge, wie die Bretter, sowie ein Stück Eichenholz von 15 bis 18 cm Stärke, auf welches nachher die Schraubenspindel zu wirken hat. Zweckmäßig ist es, wenn dieses Stück Holz unter der Schraube in zwei Bahnen des Seitengestells der Presse auf- und niederlaufen, und noch besser, wenn es in solcher Stellung mit der Schraube, an die es dann befestigt ist, auf- und niedergehen kann.

Fig. 5.



Zur Ausführung des Pressens gehören außerdem noch eine Anzahl Preßtücher. Man macht sie aus dichter Leinwand, die man von der Größe schneidet, daß jede Seite das $2^1/_2$ fache Maß der Bodenplatte von der Presse ausmacht. Ist Leinwand nicht von dieser Größe zu haben, so näht man sie zusammen. Die Preßtücher werden behufs größerer Haltbarkeit ringsum gesäumt. Im übrigen sind die Preßtücher beim Gebrauche und bezüglich ihrer Reinigung in der bei den Filtertüchern angegebenen Weise zu behandeln, da die dort erwähnten Einflüsse, welche die Haltbarkeit der Tücher verringern und ihre Zerstörung herbeiführen können, auch hier obwalten.

Soll nun die Presse mit einer Farbe beschickt werden, so muß der Teig — und das ist eine wesentliche Vorbedingung — bereits auf den Filtern soweit abgetropft sein, daß er auf ebenen Flächen nur noch ungern auseinanderläuft. Dann legt man in die Mitte der Preßplatte ein Preßtuch, zugleich unter dasselbe an allen vier Seiten dünne Latten von etwa 3 bis 4 cm Höhe, die einen Rahmen bilden, auf welchen das ein Stück darüber hinausragende Preßtuch derart liegt, daß es auf der Preßplatte und innerhalb jenes Rahmens einen viereckigen Kasten bildet. In diesen Raum nun füllt man den Farbenbrei,

ebnet ihn etwas aus und schlägt nun den darüber hinausragenden Teil des Preßtuches erst auf einer Seite, dann auf der anderen über der Farbe so zusammen, wie man einen Brief zusammenlegt, doch mit der Vorsicht, daß die Leinwand glatt auf dem Brei aufliegt und keine offene Falten läßt. Anzuführen ist noch, daß die Preßtücher vor der Anwendung genetzt werden müssen, wenn sie nicht von dem kurz vorhergehenden Gebrauche noch feucht sind.

Auf diesen Preßkuchen legt man drei oder vier der oben angeführten 3 bis 4 cm dicken Bretter, so daß diese einen neuen, zweiten Boden, entsprechend der unteren Preßplatte, bilden, auf welchem mit Beihilfe des provisorischen Lattenrahmens auf eine der obigen ganz gleichen Weise ein zweites Preßtuch gefüllt wird. So werden dann nacheinander sechs bis sieben Schichten eingetragen, doch mit dem Unterschiede, daß, wenn die ersten Preßbretter in der Längenrichtung von vorn nach hinten gelegt wurden, die zweiten in die Quere, die dritten wieder von vorn nach hinten gelegt werden usw., so daß sich ihre Längenrichtung bei jeder neuen Schicht rechtwinklig kreuzt, anderenfalls würden sie beim Pressen ihre horizontale Lage nicht behalten und leicht einbiegen. Auf die oberste Schicht legt man nun eine doppelte, sich gleichfalls kreuzende Schicht von Brettern, auf diese in die Quere gegen die Enden zwei der obengedachten 12 cm starken Riegel, und auf letztere schließlich das gleichfalls erwähnte stärkste Stück Eichenholz, auf welches die Schraube wirkt, in die Mitte. Nach völliger Beschickung der Presse und Hinwegnahme der Latten, die den Rahmen um die Tücher bilden, zieht man die Presse an. Dies darf zuerst immer nur langsam und nach und nach geschehen, damit der Teig anfangs nur eine gelinde Pressung erfährt; derselbe würde sonst bei beschleunigter Pressung durch die Leinwand dringen, oder gar unter Zerreißen der letzteren plötzlich in größerer Menge herausspritzen. Nach und nach verstärkt man den Druck, endlich in so hohem Grade, als noch Flüssigkeit abtropft, indem man jede Drucksteigerung mit kleinen Zwischenpausen jedesmal erst dann eintreten läßt, nachdem das durch den nächstvorhergehenden Druck abgepreßte Wasser ganz abgelaufen ist. Nach beendigter Pressung schraubt man die Spindel wieder zurück, hebt die Riegel, dann die Bretter ab und schlägt das oberste Tuch auseinander. Die Farbe ist nun eine feste Masse und enthält die genauen Abdrücke der Leinwandmaschen an den Berührungsstellen. Soll die Farbe nun keine bestimmte Form haben, so sticht man mit einem hölzernen Schäufelchen ein und hebt Stücke ab, wie sie eben von selbst ausfallen. Aber häufig wünscht man die ihnen leicht zu gebende Form von länglich viereckigen Stücken. In diesem Falle nimmt man eine gehobelte Latte als Lineal, schneidet, gewöhnlich mit einem kupfernen Messer, erst nach einer Richtung, dann nach der anderen rechtwinklig auf jene gerichteten, die Masse durch, so daß sie in die gesuchten Stücke zerteilt wird, und hebt diese dann mit einem dünnen hölzernen oder kupfernen Schäufelchen ab, um sie zum Trocknen auf nebenbei liegende Trocken=

bretter zu legen. Während man die Breite und Länge dieser Stücke mit dem Anlegen des Lineals nach Belieben beherrscht, bestimmt man deren Dicke durch die Menge oder Dicke der Schicht des Farbenbreies, den man in die Tücher einschlägt, wie sich das leicht aus der Erfahrung ergibt.

Außer den beschriebenen Pressen könnte man allerdings auch hydraulische Pressen anwenden, unter deren Preßplatte die Schichten auf ähnliche Weise anzuordnen wären. Jedoch werden solche Pressen, wie schon erwähnt, nicht immer beschäftigt werden können. Dasselbe ist der Fall mit den Zentrifugalpressen, welche noch den Nachteil haben, daß man den in Säcken in dieselben gebrachten Farben keine beliebige Form auf eine bequeme Weise würde erteilen können.

Außerordentlich gut geeignet für die Abscheidung von Farbenniederschlägen sind die Filterpressen, welche aus einer Anzahl Kammern mit festen Scheidewänden bestehen, die sich auf wagerechten Tragschienen verschieben lassen. Zwischen den einzelnen Kammern werden die Filtertücher eingespannt, die gleichzeitig das Abdichten der äußeren Ränder derselben bewirken. Das ganze Kammersystem kann vermittelst Schrauben-, Hebel- oder hydraulischen Druckes zusammengepreßt werden. Durch die auf diese Weise gebildeten Hohlräume wird die zu filtrierende Flüssigkeit durch eine Pumpe, Montejus oder durch eigenes Gefälle hindurchgepreßt und in das klar abfließende Filtrat und den festen Niederschlag, der in der Presse zurückbleibt, getrennt. Man unterscheidet zwei Systeme der Filterpressen: die Kammerpressen und die Rahmenpressen.

Bei den Kammerpressen (Fig. 6) wird der Raum für die Farbkuchen durch die vorstehenden Ränder je zweier Filterplatten gebildet, so daß die Kuchen beim Öffnen der Pressen frei herausfallen können.

Bei den Rahmenpressen (Fig. 7) wird dagegen der Raum für die Farbkuchen durch Rahmen gebildet, die zwischen je zwei Filterplatten eingehängt sind, so daß der Kuchen mit den Rahmen zugleich herausgenommen werden kann.

Bei den Kammerpressen erfolgt das Einleiten der Flüssigkeit durch die Mitte der Kammern, bei den Rahmenpressen an den Seiten derselben. Um den Farbkuchen auswaschen zu können, sind in jeder Filterplatte bzw. Kammer noch zwei Kanäle angebracht, der eine zum Eintritt, der andere zum Austritt von Wasser usw. Das Material, aus dem die Filterplatten und Rahmen ausgeführt werden, ist verschieden. Für Flüssigkeiten, die Eisen nicht angreifen, sowie für heiße Flüssigkeiten, ist Eisen das beste Material. Für saure Flüssigkeiten oder solche, die das Eisen angreifen, empfiehlt sich die Anwendung von Holz oder Hartblei oder ein Überziehen der Eisenplatten mit Blei, Zinn oder Hartgummi. Für die Farbenfabrikation sind namentlich die Filterpressen aus Holz anderen vorzuziehen.

Beide Filterpressensysteme besitzen ihre Vorzüge und Nachteile, wenngleich im allgemeinen gesagt werden kann, daß sich die Rahmenpressen besonders für

die Farbenfabrikation eignen. Die Vorzüge der Kammerpressen sind die, daß man, da stets zwei Tücher zusammenstoßen, eine gute Abdichtung der Kammern erhält, während bei den Rahmenpressen ein Rahmen mit einer Kammer ab-

Fig. 6.

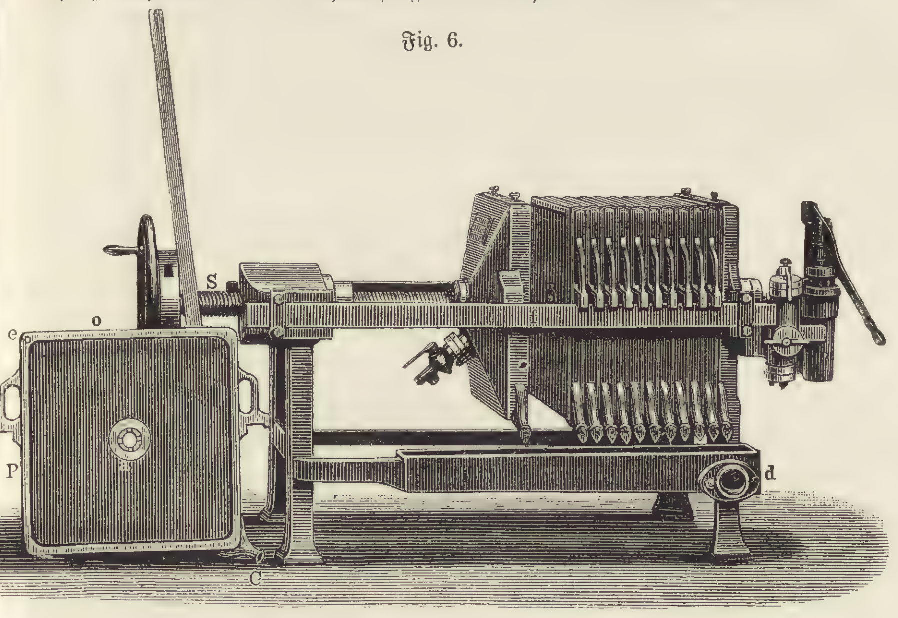
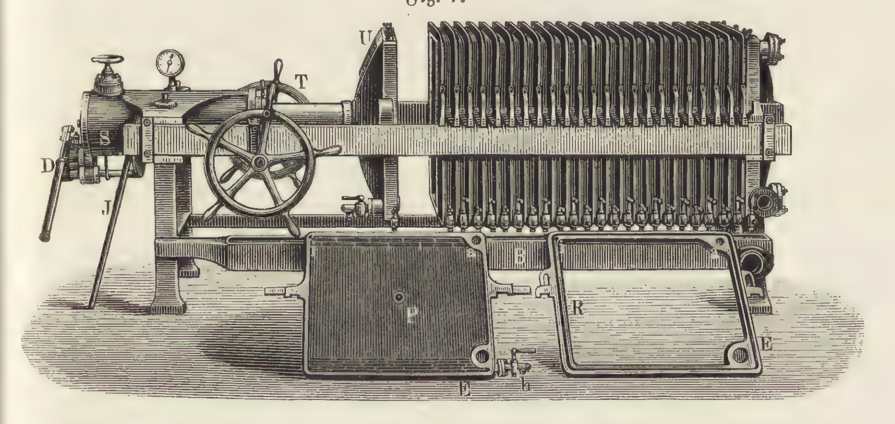


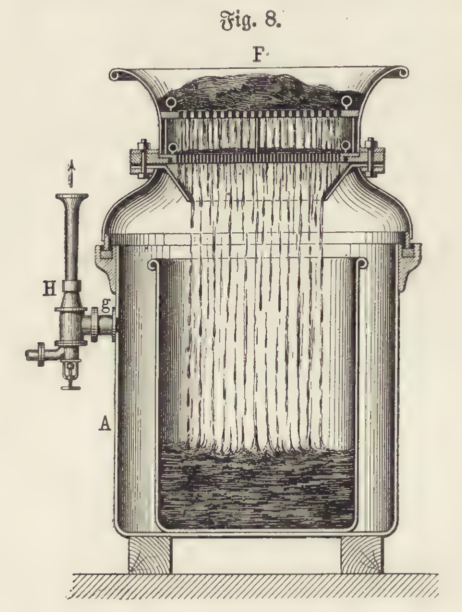
Fig. 7.



wechselt, wodurch nur das eine Tuch der Kammer abdichtet; um einen guten Verschluß zu erhalten, müssen die Rahmen nach jeder Operation gereinigt werden. Ferner sind die Kammern stärker als die Rahmen und haben dadurch eine längere Betriebsdauer. Die in der Mitte der Kammer befindliche Eintritts-

öffnung ist so groß, daß eine Verstopfung derselben ausgeschlossen ist, während man beim Öffnen der Rahmenpressen, infolge der Verstopfung der kleineren Kanäle, öfters verschiedene leere Rahmen vorfindet. Dagegen besteht der Hauptnachteil der Kammerpressen in der zeitraubenden und kostspieligen Befestigung der Tücher auf den Kammern, weil immer erst ein Anpassen der Tücher stattfinden muß, ehe man die Löcher in diese einschlagen und mittels Verschraubungen auf den Kammern befestigen kann. Dieser Umstand kommt bei den Rahmenpressen in Wegfall; das Tuch bleibt ganz, wird einfach um die Kammer gelegt und an seinen Enden zusammengeheftet. Schließlich besitzen die Rahmenpressen noch den Vorteil, daß die Kuchen ganz bleiben, während sie bei den Kammerpressen in der Mitte ein Loch aufweisen.

Fig. 8.



Neuerdings bedient man sich zum Trennen von Niederschlägen und Mutterlaugen vielfach der sogenannten Nutschen. Diese beruhen darauf, daß unter dem Filter, also dort, wo die Flüssigkeit abtropft, eine Luftleere gebildet wird. Auf diesen Nutschen, wie sie Fig. 8 zeigt, geht das Filtrieren natürlich sehr schnell vor sich. Die Luftleere wird durch den Dampfstrahlluftsaugapparat *Hg* erzeugt. Der Behälter *A* muß luftdicht sein, damit ein möglichst hohes Vakuum erzielt werden kann. Die auf der Leinwand bei *F* liegende Masse erhält beim Absaugeprozeß Sprünge und Risse. Diese müssen gut verstrichen werden, damit keine Luft von oben in *A* eintritt. Als ein anderes Mittel zur Abdichtung von festen Niederschlägen sind die Zentrifugen zu nennen, auf die hier, da ihre Einrichtung allgemein bekannt ist, nicht näher eingegangen sei.

6. Vom Formen gewisser Farben.

Gewissen Farben, namentlich Lackfarben und solchen, welche eine größere Feinheit und Güte schon durch ihre äußere Form andeuten sollen, gibt man, wenn sie in Stücken vorkommen, eine von der allgemeinen viereckigen abweichende besondere Form, weil die Abnehmer einmal an eine solche gewöhnt sind und die Farbe nicht für „echt“ halten würden, wenn sie eine andere Form hätte.

a) Amerikanische Chromgelbe kommen in der Form kleiner runder Kuchen vor, an denen die Preßleinwand oben und unten Maschen eingedrückt hat. Diese Chromgelbe werden also nicht aus den Preßtüchern in viereckigen Stücken herausgeschnitten, sondern mit kupfernen Ringen herausgestochen und in dieser Form getrocknet.

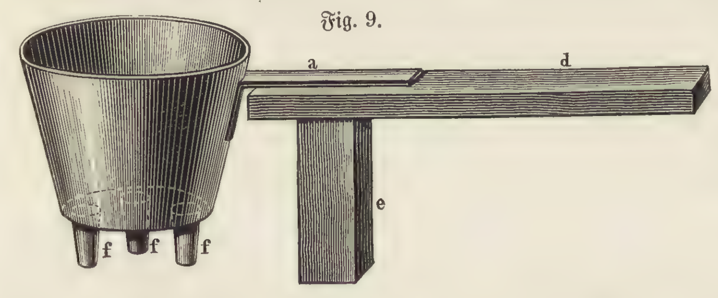
b) Kremserweiß, kommt in viereckigen harten Stücken vor. Das teigförmige Bleiweiß, das die Eigenschaft hat, beim Trocknen zu erhärten, wird in kleine viereckige Kästchen von gebranntem, porösem Ton eingefüllt und in diesen so lange gelassen, bis sich die Masse von den Wänden ablöst. Hierauf werden die Stücke herausgenommen und auf Brettern weiter getrocknet, wobei sie die anfängliche viereckige Form beibehalten. Zuletzt werden sie äußerlich mit Messern abgeschabt, um ihnen glatte Flächen zu geben, dann in gestempelte Papiere stückweise eingewickelt und so in den Handel gebracht.

c) Holländisches Bleiweiß. Wird ebenso hergestellt, nur werden statt der vierkantigen Formen konische angewendet, also kleine Kegel gebildet, mit denen übrigens auf dieselbe Weise verfahren wird.

d) Kugellacke. Der nach dem Trocknen erhärtende dicke Brei wird mit den Händen zu Kugeln geformt. Um den Teig von hinreichender Konsistenz zu erhalten, trocknet man einen Teil, zerreibt ihn und mengt ihn unter den anderen flüssigeren Teil in derjenigen Menge, wie es die zu erreichende Konsistenz erheischt.

e) Farben in Hütchen oder sehr kleinen △ förmigen Kegeln. Um diese herzustellen, benutzt man kleine blecherne Trichter mit drei Ausflußröhren

Fig. 9.



welche höchstens 0,08 bis 0,1 cm Öffnung haben. Fig. 9 soll einen solchen Trichter vorstellen. An der Seite desselben ist ein Blechstreifen *a* angelötet, mit welchem man ihn an das aus Holz bestehende Stück *d* festbinden kann. Das letztere dient gleichsam als Stiel oder Handhabe, und hat nahe am Trichter einen Fuß *e*, der so hoch ist, daß, wenn man die ganze Vorrichtung horizontal mittels dieses Fußes auf eine Fläche stellt, die Trichteröffnungen *fff* etwa 2 bis 3 cm höher liegen, als die Fläche, auf welcher der Fuß *e* steht. Füllt

man den Trichter mit einem mäßig konsistenten Farbenteige, so passiert er die Röhren erst, wenn man den Trichter aufstößt, indem man mit dem Fuße *e* in ähnlicher Weise, wie etwa mit einem Hammer, auf eine feste Platte schlägt. Bei jedem Schlage fallen dann aus den Öffnungen der Trichterröhren drei Tropfen des Farbenbreies, der dabei die Form von kleinen Hütchen annimmt.

Zum Gelingen dieser Arbeit ist es erforderlich, daß die Konsistenz des Farbenteiges, die er immer schon auf den Filtern erreicht, genau abgepaßt wird. Ist der Teig zu steif, so bildet er beim Austreten aus dem Trichter nicht Tropfen, sondern Würmer; ist er zu dünnflüssig, so entstehen platte Teller oder Scheibchen. Als Unterlage für das oben beschriebene Aufschlagen wendet man eine massive Steinplatte an, auf welche man Stücke von Löschpapier legt. Schlägt man behufs der Tropfenbildung auf diese Stücke, fallen also die Teigtropfen auf das Löschpapier, so saugt das letztere sofort einen Teil des in den Tropfen enthaltenen Wassers auf, so daß die Tropfen eine steifere Konsistenz gewinnen, wodurch ihre Form erhalten wird. Man legt die Löschpapierstücke, halbe und viertel Bogen, nachdem sie mit Tropfen belegt sind, auf Bretter zum Trocknen, was sehr rasch erfolgt. Die getrockneten Hütchen fallen dann von selbst vom Papier ab, wenn man es umwendet. Um die Tropfenbildung mit sicherem Erfolge zu bewerkstelligen, darf das Aufschlagen des Trichters auf das Papier nicht auf Brettern oder hölzernen Tischen, sondern nur auf Steinplatten ausgeführt werden; denn erstere pflanzen die Erschütterung fort, wodurch die in richtiger Form ausgeschlagenen Tropfen alsbald wieder in flache Teller zusammensinken würden. Schließlich ist noch zu bemerken, daß auch fein geschlämmten Erdfarben oft diese Hütchenform gegeben wird.

In neuerer Zeit bedient man sich zur Darstellung der Hütchen besonderer Maschinen, die mit einem Hub tausend und mehr Hütchen liefern.

f) Münchener Lack. Er hat die Form unregelmäßiger gekerbter Täfelchen, durchschnitten von der Fig. 10 und mehr oder weniger regelmäßig geformt. Der Teig wird in zäher Konsistenz auf ein geriffeltes Brett gestrichen, etwa in einer 1 cm dicken Lage, und dann mit einer geriffelten Walze ausgewalzt, so daß er wellenförmige, auf beiden Seiten geriffelte Gestalt annimmt.

Fig. 10.



Statt des Brettes dienen zweckmäßiger mit fettem Firnis imprägnierte und hierauf getrocknete Marmorplatten, weil sich von ihnen der Farbenteig leichter trennt. Auch kann man feine Leinwand dazwischen legen, mit welcher man die geformte Farbenplatte abhebt, welche nach dem Trocknen in unregelmäßige Stücke zerbrochen wird.

g) Andere, namentlich aus Stuttgart in den Handel kommende feinere, gelbe und orangerote Lacke haben die Form von Stangen, deren Durchschnitt

die Fig. 11 zeigt. Um diese Form zu erhalten, wird der Teig in einen Zylinder von Holz oder Kupferblech gefüllt, dessen Boden eine Öffnung von dem in der letzten Figur dargestellten Durchschnitte hat. Drückt nun ein in den Zylinder passender Kolben auf den steifen Farbenteig, so tritt der letztere in Stangen von jenem Durchschnitte heraus, welche dann in Stücke gebrochen und so getrocknet werden.

Fig. 11.

7. Vom Trocknen der Farben.

Der Rest des Wassers, den die gepreßten oder geformten Farbenteige noch enthalten, muß durch das Trocknen oder Verdunsten desselben weggeschafft werden, wenn die Farben in trockener Form in den Handel gebracht werden sollen. Im Sommer trocknen die auf Bretter gelegten Farben ohne alle Ausnahme rasch an der freien Luft, doch hängt die Schnelligkeit des Trocknens von der Temperatur und dem Feuchtigkeitsgehalte der Luft, ferner von dem Wassergehalte und der besonderen Natur der Farbe ab. In nasser Jahreszeit und im Winter muß man seine Zuflucht zu Trockenstuben nehmen, die geheizt werden können, außerdem einen steten Luftwechsel darbieten, der die aus der Farbe entwickelten und in der Luft gelösten Wasserdämpfe beständig abführt.

Abgesehen von der Größe der Trockenzimmer, die sich nach dem Umfange der Fabrikation richtet, sei über ihre allgemeine Einrichtung folgendes angeführt:

Am zweckmäßigsten werden die Trockenräume in der zweiten Etage eines Gebäudes aufgeführt, da die untere Etage stets feuchter ist, als jene.

Soll mit einer Feuerung direkt geheizt werden, so ist es am ratsamsten, den eigentlichen Ofen zur Heizung so anzulegen, daß derselbe außerhalb des Trockenraumes geheizt werden kann. Dadurch vermeidet man den Staub, dessen Verbreitung auf die Farben nicht vermieden werden kann, wenn in dem Trockenraume selbst die Asche aus dem Feuerraume oder dem Aschenloche des Ofens genommen werden muß. Kann man den Ofen in der unteren Etage des Gebäudes anbringen und denselben derart mit einem Mantel umgeben, daß die zwischen Mantel und Ofen eintretende und hier erwärmte Luft in den Trockenraum geleitet wird, so hat man eine Luftheizung, deren Wirkung beim Farbentrocknen eine sehr günstige ist. Denn die Farben trocknen vermöge der durch die Luftheizung erzielten stetigen Erneuerung der Luft im Trockenzimmer sehr schnell, ebenso wird hierbei die Verunreinigung durch Aschenstaub vermieden. Zum Austritte der mit Wasserdampf geschwängerten Luft ist irgend eine Öffnung oder ein Ventil an den Außenwänden des Zimmers oder in den Fensterscheiben anzubringen. Beschäftigt eine Fabrik eine Hochdruckdampfmaschine, so können die austretenden Dämpfe auch zur Heizung der Trockenstuben angewendet werden, indem man eine Röhrenleitung von Metall, von Kupfer oder Gußeisen anbringt, durch welche jene Retourdämpfe geleitet werden. Letztere

verdichten sich in den Röhren zu Wasser, für dessen Abfluß am niedrigsten Teile der Röhre, wenn der Dampf am obersten Ende eintritt, Vorsorge getroffen sein muß. Mittels solcher Einrichtungen kann man durch zweckmäßige Verwendung des sonst ungenutzt entweichenden Retourdampfes die ganze zum Farbentrocknen nötige Heizung umsonst haben.

Die Stellagen zum Aufreihen der Trockenbretter sind von derselben Art, wie bei den oben beschriebenen Trockenschuppen zum Trocknen der Erdfarben. Es müssen zwischen denselben jedoch Gänge gelassen werden, welche zum Verschieben der Bretter und zu ihrem Herausnehmen hinlänglichen Raum lassen.

Zum Trocknen von langsamer trocknenden Farben in größeren Stücken, wie Kremserweiß, holländisches Bleiweiß, benutzt man Stellagen, welche aus nur einigen Zoll breiten Latten hergerichtet sind, die statt der Bretter zum Auflegen der Farben dienen. Man legt die Stücke nach dem Ausnehmen aus den Formen direkt auf diese Latten, auf denen sie rascher trocknen, als auf Brettern, weil die Luft sie hier auf allen Seiten von unten nach oben umspielen kann.

Das Trocknen an der Luft kann in eben solchen Schuppen erfolgen, wie das der Erdfarben, aber zweckmäßiger bringt man die Stellagen für die hier in Betracht kommenden künstlichen Mineralfarben, da deren Masse gewöhnlich nicht so groß ist, unter dem Dache eines Gebäudes an, welches mit Öffnungen zum Durchzuge der Luft versehen ist. Durch die Wärmeausstrahlung der Dächer im Sommer erlangen die Trockenräume eine hohe Temperatur, welche das Trocknen der Farben sehr beschleunigt.

Bei manchen Farben reicht die Hitze, die man einem mit Holzgerüsten ausgefüllten Trockenzimmer geben darf, nicht aus, um den Farben einen Trockenzustand zu geben, der ihnen ein schöneres Ansehen erteilt, das auch dann bleibt, wenn sie nachher wieder aus der Luft Wasser anziehen. Zum Trocknen solcher Farben benutzt man besonders eingerichtete Vorkehrungen, meistens gewölbte, gemauerte Räume, die man durch einen steinernen Kanal von außen heizt, der am Boden des Trockenraumes herumgeführt ist. Die Stellagen oder Regale in diesen Trockenräumen sind dann von Eisenstäben errichtet, und wenn es nötig ist, verwendet man als Unterlage für die Farben nicht Bretter, sondern kleinere verzinnte Blechplatten oder Kupferblech. Man erreicht durch dieses Trocknen, bei welchem man eine Temperatur bis 100° und darüber anwendet, nur die Entfernung des den Farben adhärierenden Wassers. Soll aus einem getrockneten Niederschlage auch das Hydratwasser oder chemisch gebundenes Wasser noch ausgetrieben werden, so wird der Niederschlag, nachdem er an der Luft oder in Trockenstuben mittels einer der vorher beschriebenen Methoden getrocknet ist, geglüht, was auf dieselbe Weise wie bei den Erdfarben zu gleichem Zwecke geschieht und oben bei der Kalzination angeführt wurde. Man benutzt dazu die im Früheren beschriebenen Kalzinieröfen.

8. Vom Pulverisieren der Farben.

Diese Operation wird mit denselben Mitteln und Einrichtungen bewerkstelligt, wie bei den Erdfarben, und es bedarf daher rücksichtlich des Pulverisierens der künstlichen Mineralfarben keiner weiteren Erläuterungen. Im größeren Maßstabe sind dazu die Rollfässer oder Kugelmühlen am geeignetsten. Ein Rollfaß, das kaum eine Pferdekraft erfordert, verwandelt z. B. von gemischten Grünen innerhalb 40 bis 45 Minuten 3 bis 4 Ztr. in ein sehr feines Pulver, ebenso die mit Gips oder Schwerspat versetzten Chromgelbe, und überhaupt solche Farben, welche als Stücke trocknen, aber im ganzen doch nur einen geringen Zusammenhang haben, wie es gewöhnlich und mit den meisten Mineralfarben der Fall ist. Das Pulver wird so fein, daß man das Sieben dabei völlig entbehren kann. Das Sieben im Kleinen oder Großen wird, wo es nötig ist, auf ganz dieselbe Weise ausgeführt, wie bei den Erdfarben angeführt worden ist.

Zweiter Abschnitt.

Von der Bereitung der Mineralfarben und ihren Eigenschaften im Speziellen.

I. Weiße Farben.

Unter die weißen Farben, welche durch chemische Prozesse im Großen oder Kleinen hergestellt werden, kann man nur drei vorzüglich brauchbare rechnen, das Bleiweiß, das Zinkweiß, welche beide als Wasser- oder Ölfarbe allgemein gebraucht werden, ferner den künstlich hergestellten schwefelsauren Baryt, Blanc-fixe oder auch Permanentweiß genannt. Außerdem kommt neuerdings häufig noch ein Gemenge des künstlichen schwefelsauren Baryts mit Schwefelzink unter dem Namen Lithopone als weiße Farbe vor. Schwefelsaures Bleioxyd gelangt in den Handel unter der Bezeichnung Metallweiß nicht sowohl behufs Verwendung als Malerfarbe, sondern zu anderen Zwecken, z. B. zur Siegellackfabrikation, um weiße Lacke damit herzustellen.

A. Bleiweiße, Kremserweiß, Venetianischweiß, holländisches Bleiweiß, Schieferweiß.

Das Bleiweiß ist die älteste der gebrauchten künstlich dargestellten weißen Farben von einer vorzüglichen Brauchbarkeit, und hat erst in neuerer Zeit durch das Zinkweiß eine Konkurrenz erfahren. In den früheren Zeiten kannte man nur das holländische Bleiweiß, und es scheint, daß das Bleiweiß in Holland zuerst dargestellt ist. Aber die älteste, die holländische Bleiweißfabrikation, hat sich in allen Staaten Europas verbreitet, und vielleicht wird noch die Hälfte alles gebrauchten Bleiweißes mit wenigen Abweichungen nach dieser Methode bereitet; obgleich es z. B. von England aus als englisches versandt wird, so hat dies nur Bezug auf den Erzeugungsort, während man sonst gewohnt ist, unter holländischem Bleiweiß eine Sorte zu verstehen, die wegen der eigenartigen, holländischen Darstellungsweise besondere Eigenschaften hat. Später kam die deutsche Bereitungsweise in Gang, und das nach der letzteren, von der holländischen Darstellung abweichenden Methode erzielte Produkt

erhielt vorzüglich den Namen Kremserweiß, dessen Ursprung zweifelhaft ist. Es hatte ein abweichendes Äußere und war weit weißer, als das holländische Bleiweiß. Noch später scheint die französische Darstellungsweise im Großen sowohl in Frankreich als auch in Deutschland an wenigen Orten eingeführt worden zu sein, und sie besteht ebenfalls noch. Das Produkt hat eine vorzügliche Weiße, aber seine übrigen Eigenschaften sind nicht so beliebt, als daß das auf diese Weise erzeugte Produkt eine Nachahmung oder größere Verbreitung der Fabrikationsweise hätte hervorzurufen vermocht.

Die Benennung dieser Farbe ist eine viel richtigere, als diejenige der meisten übrigen Farben, denn diese Farbe wird entweder direkt aus Blei oder doch aus Bleioxyd gewonnen. Auf die Reinheit der weißen Farbe des erzeugten Bleiweißes hat zwar die Bereitungsweise einen großen Einfluß, aber vieles hängt dabei auch von der Reinheit des Bleies ab. Die Hauptsache ist, daß das Blei vollkommen frei von Kupfer und Eisen sei, während Antimon und kleine Mengen Silber ohne Einwirkung sind. Das schönste Bleiweiß wird aus einem Blei erhalten, welches 0,5 bis 0,8 Proz. Wismut enthält. Falls es sich nach dem Austragen der Loogen zeigen sollte, daß die Operation unvollständig verlaufen ist und sich gefärbte Bleiverbindungen, wie Bleisuboxyd, Bleioxyd oder Bleioxydhydrat, gebildet haben, so beruht dies meistens nicht auf der Beschaffenheit des Metalls selbst, sondern in der unrichtigen Führung der Loogen; diese Unannehmlichkeiten verschwinden auch gewöhnlich bei der weiteren Verarbeitung des roten Bleiweißes (Waschen usw.). Statt jedoch vom Blei eine Analyse zu machen und die Reinheit desselben zu untersuchen, unterrichtet man sich von seiner Güte sogleich nach dem Resultate, das man von einer Probe des Bleies erhält, die man derselben Behandlung unterwirft, welche man anwendet, um im Großen Bleiweiß aus Blei zu erzeugen.

1. Holländische Bleiweißfabrikation.

Wenn man einen in der Dicke von etwa 2 mm gegossenen 8 bis 10 cm breiten Bleistreifen so aufrollt, daß sich das Blei nirgend gegenseitig berührt, und dieses Blei dann in einen glasierten, zur Hälfte mit Frucht- oder Bieressig gefüllten Topf, in den man noch etwas Kleie, Mehl oder Ähnliches hinzugibt, so einsetzt, daß das Blei über dem Essig steht, ohne ihn zu berühren, was leicht durch ein hölzernes Kreuz geschehen kann, auf welches die Bleirolle gesetzt wird; wenn man ferner diesen Topf, mit Deckel versehen, an eine warme Stelle setzt, z. B. hinter einen im Winter täglich geheizten Ofen, so wird man finden, wenn man denselben nach einigen Monaten öffnet, daß das Blei entweder ganz, oder von außen nach innen zu einer Schicht eines weißen Körpers zerfressen ist. Dieser Körper gibt durch Zerreiben das schönste Bleiweiß, welches im wesentlichen eine Verbindung von Bleioxyd mit Kohlensäure ist. Das Blei hat

sich in der Wärme und unter dem Einflusse der Essigdämpfe sowohl oxydiert, als auch mit Kohlensäure verbunden. Der Sauerstoff zur Oxydation des Bleies kam aus der in den Topf gedrungenen Luft, ebenso auch ein Teil der Kohlensäure, während der andere Teil aus der Verwesung der dem Essig zugesetzten Stoffe entstand. Der Essig vermittelt den Prozeß, mit Wasser gelingt der Versuch nicht; die Art der Vermittelung werden wir später aber genau kennen lernen. Diese Umwandlung des Bleies im Topfe zeigt die holländische Fabrikation im Kleinen ausgeführt. Im Großen wird die Fabrikation analog durchgeführt, mit dem Unterschiede nur, daß man sich besonders zweckmäßig geformter Töpfe, zweckmäßig gegossenen Bleies, einer wenig kostspieligen Erwärmung unter Anwendung vieler billig und zufällig erhaltener Kohlensäure bedient, und daß die Operation auf große Mengen Bleies auf einmal ausgedehnt wird.

Dem Blei gibt man die geeignete Form durch Gießen. Es hat teils die schon besprochene Form, teils benutzt man noch Blei in der Gestalt von Deckeln für die Töpfe. In England dagegen wendet man Blei in Form von Gittern an, welche ebenso aufgerollt werden wie die Platten. Es werde erst das Gießen dieser Bleiformen besprochen.

Zu diesem Behufe muß das Blei geschmolzen werden. Man verwendet überall gußeiserne Kessel von etwa 0,9 bis 1 m im Durchmesser und von eben so viel Tiefe, mit rundem gewölbtem Boden, stark im Guß mit einem starken Rande oder Kranze versehen, damit der Kessel, an letzterem hängend, eingemauert werden kann. Er wird in dem Gießlokale in gewöhnlicher Kesselmauerung eingemauert, und ohne Rost, wenn mit Holz gefeuert werden soll. Um dem Kessel eine möglichst feste Stellung zu geben, wird er beim Einmauern mit dem Boden auf drei Seiten des Feuerraumes auf einen backsteindicken Vorsprung gestellt. Die Feuerung wird so eingerichtet, daß das Feuer, nachdem es den Boden des Kessels bestrichen hat, auch um dessen Seiten herumschlägt. Die Seitenwände der Einmauerung enden in gleicher Ebene mit dem starken Kesselrande; dieselben werden sehr geschont, wenn sie durch eine gußeiserne Platte bedeckt werden, welche um den Kessel einen Ring bildet, der selbst noch mit einem nach unten gehenden, die Mauer einfassenden, etwa 6 bis 8 cm breiten eisernen Rande oder Vorsprunge versehen ist. Ohne diese Vorrichtung leidet die Mauer sehr durch auf dieselbe gehobene Bleiblöcke, welche die Steine bald zerstückeln und zerbröckeln.

Die Formen, in welche das Blei gegossen wird, können sowohl von Blech als von Gußeisen gefertigt sein. Wenn das Blei in etwa 10 cm breite Streifen gegossen werden soll, die 0,6 oder 0,9 m lang sind, so benutzt man als Formen ebenso lange und ebenso breite viereckige blecherne oder gußeiserne Kästchen mit einer etwa 0,65 cm hohen oder noch niedrigeren Seitenwand

Es mögen diese Kästchen von Blech oder Gußeisen sein, so werden sie mit einem auf den Boden angenieteten, nach der Richtung der Länge gehenden eisernen Stiel versehen, der in eine Düllenröhre oder in ein Öhr endigt, in welches noch ein hölzerner Griff gesteckt werden kann. Wenn der eiserne Stiel etwa 30 cm lang ist und der Griff 15 cm Verlängerung hat, so ist er zur Handhabung der Form bequem genug. Wenn das Blei zu runden Deckeln gegossen werden soll, so benutzt man als Formen runde Scheiben von Blech oder Gußeisen von dem Durchmesser der Töpfe im Innern, und einem ebenso hohen Rande, welche mit einem eben solchen Stiele versehen sind, wie die langen Formen. Soll das Blei dagegen in Gitter gegossen werden, welche Streifen von gleicher Größe bilden und welche aus Maschen von 2,6 cm im Quadrat bestehen, so enthält der Boden der Formen dreikantige Vertiefungen, Riffeln, deren Spitze nach unten geht und die oben weiter sind. Das Blei erhält dann durchgehends eine dreikantige Form mit einer ebenen Basis, wenn es in diese netzförmigen Riffelungen hineinläuft. Auch die letzteren Formen sind mit Stielen versehen.

Fig. 12.

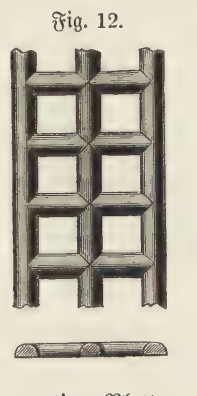
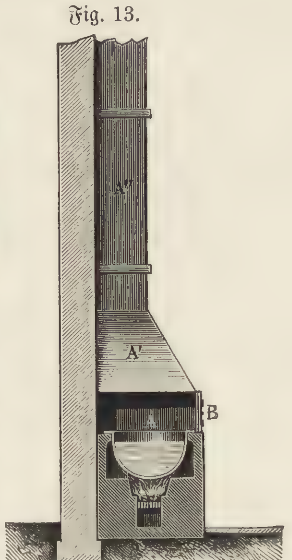


Fig. 13.



In der Fig. 12 sind die gitterartigen Platten abgebildet. Das Schmelzen geschieht in dem in Fig. 13 dargestellten Ofen, der aus dem eisernen Schmelzkessel A besteht, über dem sich eine Abzugshaube A' und ein Abzugsrohr A'' befindet, das in einen gut ziehenden Schornstein mündet, um die gefährlichen Dämpfe abzuleiten. Eine eiserne Tür B schließt die Öffnung der Haube A' ab, die nur beim Ausgießen des flüssigen Bleies oder Eintragen des frischen Materials geöffnet wird.

Von den Formen braucht man zum Gießen ohne Aufenthalt eine Anzahl von zwölf bis fünfzehn Stücken, je mehr vorhanden sind, desto besser.

Außerdem sind als Gerätschaften zum Bleigießen noch nötig: ein eiserner Ring von 5 cm breitem Eisen und etwa 0,3 m Durchmesser, einer oder einige eiserne Gießlöffel von Eisenblech mit schmalem seitwärts gerichtetem Auslaufe und hölzernem Stiel; ein beweglicher Tisch, den man neben den Kessel stellt und dessen Bord oder Tafel am besten aus einer Sandstein- oder Eisenplatte besteht. Mit diesen Vorrichtungen und Gerätschaften kann alsdann das Gießen beginnen.

Man stellt einige Bleiblöcke oder Mulden von Blei, wie sie im Handel vorkommen, oder füllt kleines Blei als Abgänge von der Bleiweißfabrikation in den Kessel und heizt denselben an. Wenn noch ein Rest von Blei vom vorhergehenden Schmelzen im Kessel ist, das denselben dicht berührt, so kommt dieses bald in Fluß, und so auch das darauf gelegte, das teils einsinkt und so auch in Berührung mit der Kesselwandung kommt. Ist aber der Kessel anfangs leer gewesen, so teilt sich wegen fehlender Berührungsflächen die Wärme dem Blei nur langsam mit, es dauert lange, bis das Schmelzen anfängt, dann aber, wenn ein Teil des Bleies geschmolzen ist, geht es schon rascher vor sich. Um diesen Vorteil beim nächsten Schmelzen zu haben, entleert man daher den Kessel nie ganz, sondern läßt so viel darin, daß der konkave Teil des Bodens bedeckt bleibt. Wenn während der Heizung das Blei zusammengesunken, die Blöcke geschmolzen sind, so gibt man sogleich wieder neue nach und leitet überhaupt beim Schmelzen das Feuer so, daß, wenn durchs Gießen der Kessel nachher leerer wird, ein eingelegter Block nur nach und nach schmilzt, oder daß überhaupt der Kessel voll gehalten und durch das zugesetzte Blei das Geschmolzene stets in einer Temperatur erhalten wird, die sich nicht viel über den Schmelzpunkt des Bleies erhebt. Man vermeidet dadurch, daß durch eine sehr rasche Oxydation Bildung von Bleiasche stattfindet, zugleich erkaltet dann auch das gegossene Blei leichter.

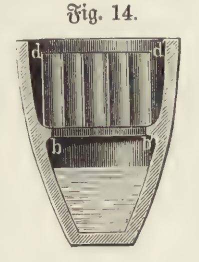
Wenn das Blei geschmolzen ist, so hat sich stets eine Menge demselben anhängender Unreinigkeiten nach oben begeben; wenn Reste von Blei aus der Bleiweißfabrikation umgeschmolzen worden sind, so gibt das anhängende Bleiweiß Bleioxyd, das sich ebenfalls auf der Oberfläche ansammelt, zugleich mit dem Oxyde, welches entsteht, indem ein Teil Blei verbrennt. Diese Unreinigkeiten mit dem Bleioxyd bilden die Bleiasche, welche als mehr oder minder dicke Schicht auf dem Blei schwimmt. Man schöpft den größten Teil ab, wozu man sich mit Vorteil eines durchlöcherten eisernen Schaumlöffels bedient, und legt dann den eisernen Ring ein, der auf dem Blei schwimmt. Innerhalb dieses Ringes schöpft man alle Bleiasche rein ab und benutzt nun diesen reingehaltenen Raum zum Ausschöpfen des Bleies, während man den übrigen Raum ein wenig mit Bleiasche bedeckt halten kann, wodurch der Zutritt der Luft gehindert und die Bleioxydbildung vermindert wird.

Ist alles so weit vorgerichtet, so legt ein Arbeiter auf den vor dem Kessel stehenden Tisch etwa sechs bis acht Formen, ein anderer Arbeiter gießt in jede derselben einen Löffel voll des geschmolzenen Bleies, so daß es gerade die rechte Stärke bekommt, und mit einer Art Wurf, damit es darin gehörig auseinander fließt. Bis der Gießer die letzte Form anfüllt, nimmt der Handlanger nach und nach jede vorhin gefüllte Form hinweg, wendet sie am anderen Ende des Tisches um, damit die erstarrte Platte herausfällt, und stellt sie wieder hin; so

geht das Gießen und Wegnehmen ohne Unterbrechung fort. Werden die Formen zu heiß, so daß die zuerst gegossenen Platten nicht erstarrt sind, bis der Gießer mit der letzten fertig geworden ist, so tauscht er sie mit kalten Formen aus, bis die unterdessen erkalteten wieder nötig und brauchbar geworden sind. Auf diese Weise sind zwei Mann imstande, innerhalb 12 Stunden, je nachdem sie geübt sind, 2000 bis 3000 kg Blei zu vergießen.

Die Töpfe, welche man anwendet (Fig. 14), um sie mit Blei und Essig auf die schon angeführte Weise zu beschicken, weichen wohl in der Größe etwas, doch nicht viel voneinander ab. Sie haben etwa 23 cm an Höhe, sind oben 10 bis 13 cm weit, nach unten stets verjüngt und haben im Innern in der halben Höhe drei Zapfen oder Zungen von Ton, welche 2,5 bis 2,9 cm hervorstehen und geeignet sind, die Bleirollen zu tragen, welche in die Töpfe eingesetzt werden sollen. In den meisten Fabriken werden Töpfe angewendet, die von gewöhnlichen Töpfern aus gemeinem Töpferton angefertigt und mit der gewöhnlichen schlechten Bleiglasur glasiert sind; solche halten dann schlecht, weil der Essig nach und nach die Glasur auflöst, wovon sie endlich spröde werden; der größte Nachteil ist jedoch der Verlust an Essig aus denselben, da der letztere dann seine Wirkung auf das Blei nicht vollständig äußern kann. Um diesem Übelstande abzuhelfen, gießt man in manchen Fabriken den unteren Teil der Töpfe mit Pech aus, welches die Poren derselben ungefähr wie eine Glasur verstopft. Am allerbesten sind jedoch jedenfalls solche Töpfe von Steinzeug, welches nicht porös ist und unter keinen Umständen von dem Essig angegriffen wird. Diese Töpfe führen überall ihres Gebrauches wegen den Namen Kalziniertöpfe. An manchen Orten versieht man sie noch mit Deckeln von derselben Masse, was unbestreitbare Vorteile mit sich bringt; dann dürfen sie aber nicht sehr genau schließen, sondern nur eine Art gewölbten Daches bilden, das doch auf den Töpfen festhält, weil der Deckel im Innern einen vorspringenden Rand hat, der etwas in den Topf hineinragt, so daß der Deckel nicht ausweichen kann. In diesem Falle werden zuweilen auch größere Dimensionen der Töpfe gewählt.

Fig. 14.





Die Erwärmung der Töpfe im Großen geschieht in eigenen Einrichtungen, die man Loogen nennt. Aber die Wärme wird hierbei nicht durch Feuerungen, sondern durch die Verwesung hervorgebracht, in welche organische Stoffe übergehen, wobei sie zugleich große Mengen von Kohlensäure entwickeln. Als hierzu passende Stoffe wurden von Alters her frischer Pferdedünger und gebrauchte Gerberlohe verwendet, die, wie wohl beinahe Jedermann bekannt sein wird, auf Haufen liegend sehr viel Wärme entwickeln, und auch zur An-

legung von Frühbeeten in der Gärtnerei gebraucht werden, um die Beete dadurch zu erwärmen. Bei diesem Vorgange verbrennt nach und nach die Dünger- und Lohsubstanz auf dieselbe Weise, wie man sie getrocknet im Ofenfeuer verbrennen kann; nach vollendeter Verwesung bleibt ebenfalls nur dasjenige zurück, was beim Verbrennen als Asche zurückgeblieben wäre, und die holzartige Substanz verwandelt sich ebenso wie bei der Verbrennung in Kohlensäure, wonach mithin der Prozeß nicht anders als eine so langsame Verbrennung anzusehen ist, daß dabei die Erhitzung nicht bis zur Feuererscheinung reicht. Daraus kann man aber zugleich ersehen, daß bei der Anwendung des Pferdemistes und der Lohe ein beständiger Verbrauch dieser Materialien stattfindet, welcher durch Anschaffung neuer Mengen in dem Maße ersetzt werden muß, als er vor sich geht. Es kann von vorherein bemerkt werden, daß, wenn man diese Materialien durch Lüftung, Zerstreuung oder durch ihre eigene Erhitzung trocken werden läßt, der Prozeß der Verwesung mit dem Trockenwerden derselben von selbst aufhört. Er beginnt zwar wieder bei neuer Befeuchtung, jedoch geht die Verwesung, wenn sie einen gewissen Grad erreicht hat, allmählich in eine langsamere über, wobei weder so viel Wärme, noch ebensoviel Kohlensäure wie anfangs erzeugt wird; und da für den Zweck der Bildung des Bleiweißes intensive Wärme und heftige Kohlensäurebildung vorzüglicher wirken, so ist es für den Betrieb dieser Fabrikation nötig, sich zu versichern, daß die oben bemerkten Materialien stets in frischem Zustande und zu den vorteilhaftesten Preisen zu beschaffen sind. Da, wo Gestüte, Militärkasernen, große Posthaltereien sich befinden, ist Gelegenheit für ersteres, wo viele Gerbereien sind, für letzteres Material. Nachdem diese Stoffe einige Male benutzt worden sind, können sie sämtlich wieder zu Dünger verwendet werden, wobei sie freilich nicht mehr das Volum wie beim Ankaufe einnehmen. Es ist noch anzuführen, daß trockener, frischer, ziemlich strohgemengter Pferdemist am besten ist. Unter den Lohsorten findet ein wesentlicher Unterschied statt. Lohe von jungen Bäumen ohne harte Rinde erhitzt sich weit mehr und ist besser. Lohe von weichem Holze erhitzt sich auch mehr als die von Eichenholz, und Lohe von Weiden, welche wie weiches Stroh geformt ist, bewährt sich am allerbesten. Mist und Lohe von Eichenholz wird namentlich in Holland, Mist hauptsächlich in Deutschland, Eichenholz allein in ganz England, Fichtenlohe in den nördlichen Ländern, Weidenlohe allein in Petersburg angewendet. Bei zweckmäßiger Anwendung geben jedoch sämtliche Materialien gute Resultate. Pferdemist, in welchen Schweinemist oder Mist fleischfressender Tiere zufällig oder absichtlich gekommen ist, taugt zum Behufe der Bleiweißfabrikation nicht, denn es entwickelt sich bei dessen Fäulnis zugleich stinkendes Schwefelwasserstoffgas, welches bei diesem Prozeß Anlaß zur Bildung von Schwefelblei gibt, welches das erzeugte Bleiweiß verunreinigt und dessen rein weißer Farbe schadet.

Die Einrichtung der Loogen weicht wenig voneinander ab, welches Material auch sonst gebraucht wird. In den südlichen und westlichen Ländern, in Deutschland, Belgien, Holland, England, sind sie in schwachen, wenig vor Temperaturwechsel schützenden Gebäuden enthalten, deren Wände zum Teil selbst die Loogen ausmachen. Besser ist es jedoch in allen Fällen, wenn sie in Gebäuden angebracht sind, die wenig vom Temperaturwechsel leiden. In Rußland, Schweden und den nördlichen Ländern ist dies sogar absolut notwendig, wenn auch im Winter gearbeitet werden soll; denn in diesem Falle müssen die Gebäude außer den Loogen auch noch die in Gärung befindlichen wärmenden Stoffe aufnehmen, welche sonst im Freien bei sechs Monate anhaltender Kälte, wenn auch nicht durch und durch, so doch beinahe ganz gefrieren und durch Vermischen der gefrorenen Teile mit den warmen Materialien den Verwesungs- und Erwärmungsprozeß in der nachteiligsten Weise aufhalten würden. In diesen Ländern werden daher die Loogen wie die erforderlichen Gärungsmaterialien unter den bemerkten Umständen in massiven Gebäuden untergebracht, welche sogar noch geheizt werden können oder müssen.

In welcher Art von Gebäuden die Loogen auch angebracht sind, und wie sie auch mit denselben sonst durch Benutzung einiger Wände des Gebäudes verbunden sein mögen, so sind es doch immer mit Bretter beschlagene zimmerartige, 4,6 bis 6,2 m hohe, ebenso lange, und 4,6 bis 5,6 m breite Räume, wozu vorn ein 1,2 m breiter Eingang bleibt, der als Tür zeitweise offen gehalten wird und so hoch ist, wie der Raum selbst. Statt einer Tür, welche auf beiden Seiten durch Holzpfosten begrenzt ist, wird diese Öffnung auch durch Bretterstücke verschließbar gemacht, die man vertikalstehend in Bahnen oder Rinnen einschiebt, welche in die Balken entweder eingehauen sind, oder durch zwei darauf genagelte Latten gebildet werden. Nach allen Erfahrungen hat die Gestalt der Looge nach Länge und Breite nur auf ihre Größe, nicht auf den Betrieb Einfluß; eine beträchtliche Höhe scheint, wo man nicht an Platz sparen muß, keinen Vorteil zu bringen, vielmehr ist sie nachteilig wegen des Druckes, der bei der Beschickung entsteht, und wegen der Unbequemlichkeit der Arbeiten, die beim Beschicken und Entleeren der Loogen vorkommen. Die größere Dichtigkeit der Wände ist nur vorteilhaft, und um so mehr, da letztere dann zugleich die Wärme besser zusammenzuhalten vermögen.

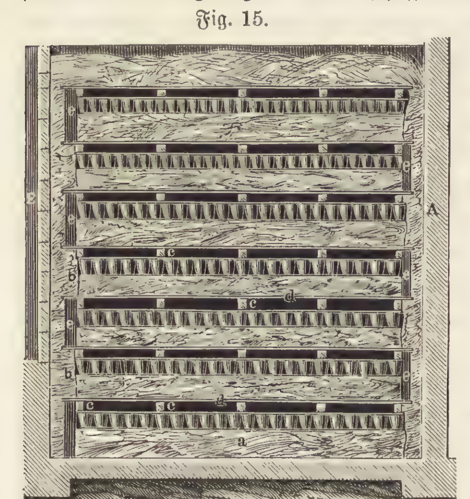
Es gibt zweierlei Beschickungsweisen der Loogen, wovon die eine angewendet wird, wenn die Töpfe nicht mit Tondeckeln versehen sind, die andere, wo dieses der Fall ist.

Wenn die Töpfe nicht mit Deckeln versehen sind, so ist es nötig, eine künstliche Decke mit Brettern über denselben herzurichten, so daß nach der Füllung in die Töpfe kein Schmutz gelangen kann. Damit diese Bretter aber nicht etwa einzelne Töpfe zerdrücken können, so dürfen sie nicht

direkt auf den Töpfen, sondern müssen auf einem System von Bohlen ruhen, welche je nach der Größe der Loogen die letzteren in der Querrichtung durchziehen (Fig. 15). Es gibt in dieser Beziehung mehrerlei abweichende Anordnungen, die alle gut sind, wenn sie nur den Zweck erfüllen, daß man die Töpfe dicht mit Brettern bedecken kann, so daß weder Mist noch Lohe hineinfällt, und daß diese Bretter mit der darauf ruhenden Last die darunter befindlichen Töpfe nicht zerdrücken können. Eines dieser Arrangements besteht in den bei Beschreibung der Beschickung nebenbei zu erwähnenden Vorrichtungen.

Beginnt man mit der Beschickung, so muß frischer Mist oder schon in Gärung begriffene heiße oder doch sehr warme Lohe an den Verbrauchsstellen vorrätig liegen. Man schafft davon auf den Boden der Looge eine 50 bis 60 cm hohe Schicht, tritt sie mit den Füßen recht fest, ebnet zur ebenen Fläche aus, und begießt nun diesen Teil mit Wasser, so daß er gehörig naß ist. Dann bildet man aus zwei langen Bohlen und aus zwei kurzen in dieser Looge einen Kasten, so daß dessen Wände von denen der Looge gleichmäßig nur 0,31 bis 0,47 m abstehen; um 0,62 bis 0,94 m sind also diese Bohlen beziehungsweise kürzer, als die entsprechenden inneren Seitenwände der Loogen. Sie müssen eine bei der Aufstellung zur Höhe werdende Breite haben, welche die Höhe der Töpfe um etwa 5 bis 8 cm übersteigt, und müssen 4 bis 5 cm dick sein. Damit sie durch den Druck nicht in den Mist und die Lohe, wenigstens nicht bedeutend einsinken können, legt man bei der Zusammenstellung unter jede Bohle einige breite Brettstücke, auf denen sie ruhen; die kurzen Bohlen dieser Kästen stellt man innerhalb der langen Bohlen auf, und parallel mit jenen stellt man zwischen diese noch einige Bohlen derselben Art auf, so daß der eingeschlossene Raum in 1,2 bis 1,5 m lange Fächer geteilt wird. Diese Fächer bilden dann die Träger für die deckenden Bretter. Sie stehen von selbst durch den Druck der längeren Seitenwände des Kastens nach innen fest. Wenn dieser innere Kasten durch die vier Bohlen gebildet worden ist, so wird der Zwischenraum zwischen ihm und den Loogenwänden gleichfalls mit Mist oder Lohe wie vorhin bis zur Ebene ausgestampft, und nun werden die Fächerbohlen eingebracht. Jetzt stellt sich ein Arbeiter in das Fach, setzt z. B. vier Reihen

Fig. 15.



leere Töpfe auf, gießt dann Essig bis zu den Zapfen hinein, setzt eine Bleirolle darauf, die unterdes andererseits herbeigebracht ist, und legt noch einen Bleideckel darauf. Hierauf setzt er wieder vier Reihen Töpfe, verfährt wie vorher, immer rückwärts gehend, bis ein Fach, und dann ein Fach nach dem andern voll geworden ist. Es kann, wenn die Sache rasch gehen soll, in jedem Fache ein Arbeiter die Arbeit vornehmen. Die Töpfe und das Blei werden durch andere Arbeiter zugetragen, am besten in Wannen oder Körben; ebenso der Essig am besten in Gießkannen, aus welchen das Ausgießen in die Töpfe bequem erfolgen kann. Der Essig kann zweckmäßig mit gärenden Stoffen gemischt werden, als Malzschrot usw., doch ist dies nicht einmal nötig.

Wenn alle Fächer dieses Kastens mit Töpfen beschickt worden sind, so deckt man Bretter der Länge nach darüber, so daß sie auf den besagten Bohlen wohl aufruhen. Auf die Fuge zwischen je zwei Brettern kommt stets ein drittes Brett, wodurch der Verschluß sicher ist. Man verwendet zur Decke einzöllige Bretter; ist die Decke gebildet, so bringt man wieder eine ebensolche Schicht von Mist oder Lohe in die Looge, ebnet aus wie anfangs und begießt, doch hier nicht zu stark, damit das Material nicht so naß werde, daß Brühe davon in die darunter befindlichen Töpfe tropft. Auf dieser Lage bildet man wieder einen inneren Kasten, wie vorhin angegeben worden ist, besetzt ihn mit Töpfen, deckt mit Brettern, alles wie vorhin, und weiter bildet man eine dritte Lage, bis auf ganz analoge Weise die Looge ganz angefüllt ist, d. h. das Blei zwischen Lohe oder Mistwänden in horizontalen Reihen von solchen Töpfen enthält. Die oberste Reihe endigt natürlich mit der Mist- oder Lohdecke auf den Brettern. Es dauert, wenn der Mist frisch oder die Lohe warm genommen wurde, höchstens einige Tage, so ist die Looge in voller Arbeit, d. h. Gärung, es strömt rund um die Bretter und überall, wo Fugen sind, sehr heißer Wasserdampf aus, der bis zu 75° heiß ist. Man hat nun bei der ganzen Sache nichts mehr zu tun, als diesen Prozeß sich selbst zu überlassen, der in vier bis sechs Wochen beendigt ist, wo dann die Dämpfe zu entweichen aufhören und alles trocken, zuweilen kalt geworden ist. Man muß zugestehen, daß hier sowohl die Erwärmung des Bleies und Essigs als die Verdampfung des letzteren und die Entwickelung der Kohlensäure auf eine wenig kostspielige und zeitraubende Weise vor sich geht.

Ganz so verhält es sich bei der Beschickung der Loogen, wenn die Töpfe mit Deckeln versehen sind. In diesem Falle kann man dieselben, wie leicht verständlich, zwar ebenso einsetzen wie die Töpfe ohne Deckel, aber man kann auch die Bildung von Kästen und die Anwendung von Brettern als Decke ersparen. Wenn die erste Schicht von Lohe oder Mist gelegt worden ist, so gräbt man einen Topf nach dem anderen in die nasse Masse bis oben ein, füllt ihn und bedeckt ihn wieder. Um die Töpfe herum bleibt doch immer ein Damm von 50 bis 60 cm Lohe oder Mist als Einfassung, in welche keine Töpfe kommen. Auf diese Lage

Töpfe kommt dann eine Schicht nasser warmer Lohe oder Mist von 50 bis 60 cm Dicke, welche nachher vorsichtig festgetreten wird, damit man darauf, ohne den unteren Töpfen zu schaden, arbeiten kann. Es wird nun auf diese wieder eine Lage Töpfe wie vorhin eingegraben, und dies alles wird so oft wiederholt, bis der Loogenraum ebenfalls angefüllt ist, worauf dann das Ganze sich selbst überlassen bleibt und kein vom vorigen abweichendes Verhalten zeigt. Die Methode mag in den Fällen, wo die Loogen nicht sehr warm gebaut sind, den Vorteil haben, daß sich der Inhalt leichter erhitzt, weil keine leeren Räume zwischen den Töpfen vorkommen, sondern alles mit Mist oder Lohe erfüllt ist. Beim Einsetzen mit Mist hat sie jedoch einige Schwierigkeit wegen der langen Beschaffenheit des Mistes, herrührend von dem Strohgehalte des letzteren, während bei Anwendung von Lohe die Arbeit leicht zu bewerkstelligen ist.

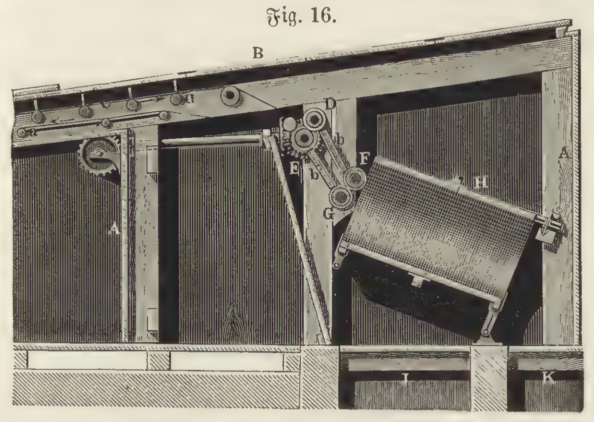
Wenn die Loogen — deren man stets mehrere im Gange hat, die nacheinander gefüllt und entsprechend geleert werden, also zusammen eine ununterbrochene Arbeit bilden — ausgegoren haben und erkaltet sind, so entleert man sie wieder von oben nach unten. Die erste obere Decke wird weggenommen, die Bretterdecke abgefegt, damit bei ihrem Wegnehmen nichts in die Töpfe falle, und diese dann einzeln entfernt. Es sind dann alle Bleirollen und Deckel weiß, bei gutem Gange ist beinahe alles Blei zerfressen und der Essig in den Töpfen verdunstet; die gebildete Bleiweißmasse ist hart und trocken. Man stellt nun eine dichte Wanne neben die Fächer oder die Töpfe, und hebt den Inhalt eines Topfes nach dem anderen in solche Wannen heraus, die dann inzwischen fortgetragen und durch andere ersetzt werden. Was bei dieser Arbeit etwa abbröckelt und in die Töpfe fällt, nimmt man vorsichtig heraus und legt es ebenfalls in die Wannen. Was dagegen nicht in reinem Zustande gesammelt werden kann, bringt man zu den übrigen bleihaltigen Abgängen von dieser Fabrikation zur besonderen Verarbeitung. Die Töpfe werden für sich beiseite gestellt. Wenn so eine Lage der Töpfe ganz entfernt ist, nimmt man nach Wegnahme der Bohlen nun die zweite Mist- oder Lohdecke wieder weg und verfährt ebenso, bis man auf die letzte gekommen ist. Die Lohe feuchtet man in den Gängen oder wo sie sonst nicht im Wege liegt, auf Haufen wieder an, vermischt sie etwa mit neuer, um sie wieder anzuwenden, sobald sie wieder in Erhitzung geraten ist. Ebenso kann man mit dem Miste verfahren, wenn er einige Male oder mit Beimischung von frischem gebraucht werden soll, oder man läßt ihn zum Verbrauche als Dünger fortschaffen, um ihn durch frischen zu ersetzen, was immer am besten ist, wenn stets Vorrat von frischem geschafft werden kann.

Wenn die Töpfe nicht durch Bretter bedeckt gewesen sind, so läßt sich das Abräumen nicht so vollständig bewerkstelligen, ohne die Deckel der Töpfe zu verschieben. Man muß sie in diesem Falle mit dem Deckel samt etwas darauf

liegender Lohe den einen nach dem anderen aus der Lohe emporheben, dann die Lohe wegstreifen, worauf man den Deckel abnehmen kann; von da an geschieht das Entleeren ganz wie vorhin. Sind erst einige Töpfe ausgenommen, so kann man an die übrigen von der Seite gelangen, und es geht dann die Arbeit nach einiger Übung ebenfalls rasch vor sich. In größeren Fabriken beschäftigt man eine gewisse Anzahl Arbeiter stets nur mit dem Einsetzen und Ausnehmen des Bleiweißes, wodurch dieselben dann so geübt werden, daß diese Arbeiten nicht nur rasch, sondern auch reinlich vor sich gehen.

Die ausgenommenen zerfressenen Bleirollen werden in ein anderes, und zwar am zweckmäßigsten in ein abgesondertes, luftiges Lokal getragen, wo sie in größere hölzerne Kästen geworfen werden. Da die Bleirollen und Deckel oder Gitter niemals ganz zerfressen sind, vielmehr sich in deren Innerem stets

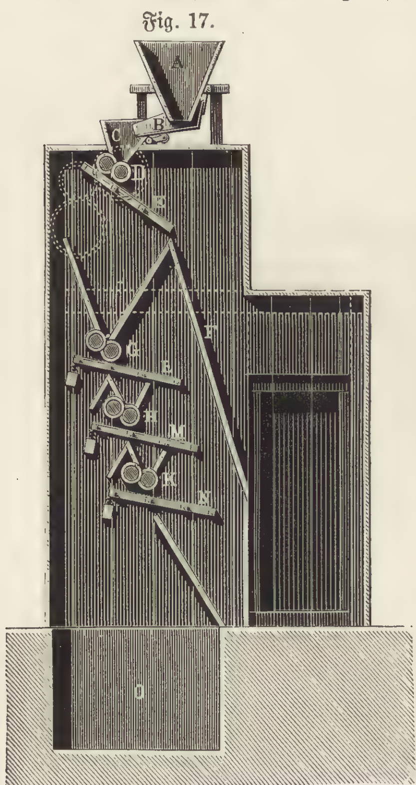
Fig. 16.



noch ein Kern von Blei vorfindet, so müssen Blei und Bleiweiß voneinander abgesondert werden, und diese Arbeit ist nun ebenfalls in dem letzterwähnten Lokale vorzunehmen. Die älteste Methode dazu, die auch noch mit den neueren verbunden ist, ist das Abklopfen. Zu diesem Behufe hat man einige lange Tische von Eichenholz oder Steinplatten und einige Klopfer oder Hämmer von Holz nötig. Die Arbeiter wickeln die Rollen in dem Kasten, in welchen sie geworfen worden sind, auf, wobei sich das korrodierte Blei, der sogenannte Bleikalk, abbröckelt und nur Fetzen von Blei zurückbleiben, an denen hier und da noch ein dünner Überzug von Bleikalk hängt. Die Bleifetzen oder Reste werden auf die Tische gelegt und nun durch Klopfen vom fester anhängenden Bleikalk befreit, der dabei abfällt. Das reine Blei wird zum Umschmelzen beiseite geschafft. Bei dieser Arbeit verbinden sich die Arbeiter Mund und Nase mit einem feuchten Tuche oder Schwamme, damit sie von dem entstehenden Staube nichts einatmen oder doch einigermaßen davor geschützt sind. Der Tisch, auf welchem das Abklopfen erfolgt, wird öfters gereinigt, um jede Möglichkeit

zur Entstehung von Staub beim Klopfen zu beseitigen. Dieses Abklopfen ist das Ungesundeste und für die Arbeiter das Gefährlichste im ganzen Verlaufe der vorliegenden Art von Bleiweißfabrikation. Um daher das Stäuben zu vermeiden, haben manche Fabriken die zweckmäßige Einrichtung getroffen, das Blei nicht durch Abklopfen mittels Handarbeit zu reinigen, sondern durch eine diese Arbeit schneller und wohlfeiler verrichtende Maschine (Fig. 16). Letztere besteht aus einem oder mehreren Paaren geriffelter Walzen $DEFG$, durch welche die Platten beim Umdrehen hindurchgehen. Diese Walzen befinden sich in einem Kasten und werden durch eine Kurbel, an der eine Person dreht, oder durch ein Riemenrad in Bewegung gesetzt. Die unteren Walzen liegen in ihren Zapfenlagern fest, die oberen aber können sich darin heben oder senken, wie es eben die durchgehenden Platten selbst erfordern. Beide Paare liegen in einer schiefen Ebene nebeneinander; vom unteren Walzenpaare fallen die Bleireste auf eine schiefe Ebene und auf dieser entlang aus dem Kasten, oder sie fallen am besten in die Sortiertrommel H; oben werden sie dagegen in eine Öffnung geführt, welche sie genau zwischen die ersten Walzenpaare führt. Dadurch, daß die Walzen geriffelt und schwer sind (von Gußeisen), werden die Bleisetzen vielfach gebogen, so daß der sprödere Bleikalk ebenso vollständig abbricht, wie beim Klopfen mit der Hand; aber die gleichmäßigere und ruhigere mechanische Bewegung der Walzen erregt weniger Staub, der noch dazu in einem Kasten eingeschlossen, sich nicht auf eine so beträchtliche Weise verbreiten kann.

Fig. 17.



Von dieser Maschine gelangt der Bleikalk in den vollkommen dicht geschlossenen Trichter einer Quetschmühle (Fig. 17). Über die Schüttelrinne B gelangt der Bleikalk in einen zweiten Trichter C, von hier zwischen ein geriffeltes Walzenpaar D und auf das Sieb E, und dann noch zwischen drei fernere geriffelte Walzenpaare G, H und K. Die Bleistücke, welche sich noch in dem

vorgebrochenen Bleikalk vorfinden sollten, fallen nach dem Durchlaufen des ersten Walzenpaares vom Siebe herab und über die schiefe Ebene F, in eine besondere Abteilung, während der Bleikalk durch die Schüttelsiebe E, L, M, N in die Sammelgrube O fällt.

Die Menge des Bleikalkes beträgt nach dieser Methode gewöhnlich 125 Gewichtsteile von 100 Gewichtsteilen des verwandelten Bleies; das nicht korrodierte Blei wird wieder mit frischem Blei eingeschmolzen. Bei gut gelungenen Verkalkungen, bei Anwendung guten Mistes, guter heißer Lohe, namentlich der Weidenlohe, bleiben zuweilen nicht mehr als 10 Proz., bei mittlerem Gange 30 Proz. Blei zurück, welches nicht in Bleikalk verwandelt ist. Der letztere besteht selten aus schaumigen, pulverigen Massen, größtenteils aus harten Blättern von jeder Dicke, bis zu 0,65 cm, je nachdem die Operation gut gelungen ist. In diesem Zustande stellt er nun das Schieferweiß vor; dieses ist allerdings ein gutes Bleiweiß, weil damit keine Verfälschung vorgenommen sein kann, indem das Ansehen ein sicheres Kennzeichen der Echtheit gibt. Aber die Schönheit desselben, d. h. seine Weiße, richtet sich nach der Reinheit oder Güte des Bleies, und in dieser Hinsicht kann allerdings zwischen verschiedenen Schieferweißen ein ebensogroßer Unterschied obwalten, als es auch bei anderen reinen Bleiweißen der Fall ist.

Nachdem der Bleikalk gewonnen worden ist, teilt sich diese Bleiweißfabrikation wieder in mehrere Verfahrungsarten, um ihn zu der eigentlichen Handelsware zu verarbeiten. In allen Fällen muß der Bleikalk mit Wasser höchst fein vermahlen werden, wozu man sich verschiedener Mahlvorrichtungen bedient, von denen bereits im ersten Teil dieses Werkes die Rede war.

Bevor man zum Mahlen des Bleikalkes schreiten kann, ist es notwendig, ihm die stückige Form zu nehmen und ihn in ein grobes Pulver zu verwandeln, weil die großen Stücke sonst nicht zwischen und durch die Mahlsteine gehen würden. Dieses zum Mahlen vorbereitende Pulverisieren des Bleikalkes kann auf nassem und trockenem Wege geschehen; obgleich letzteres für die Gesundheit der Arbeiter nachteilig ist, so wird es doch häufig in Fabriken ausgeführt, weil man dann den Bleikalk noch wägen kann, was man namentlich in den Fällen vorteilhaft findet, wo man demselben bestimmte, nach Prozenten vorher berechnete Zusätze geben will. Bei beiden Methoden wendet man ein paar Rollsteine von Granit oder hartem Sandstein an, die auf einem Bodensteine im Kreise herum sich auf ihrer Peripherie umwälzen und das auf dem Bodensteine Befindliche zerdrücken. Den Bodenstein umgibt eine hölzerne Zarge mit einer verschließbaren Ablauföffnung. Hinter den Rollsteinen her läuft ein eiserner Reifen, der das festgedrückte Material wieder aufwühlt. Wird naß pulverisiert, so bringt man einige Zentner trockenen Bleikalk unter die Steine nebst einigen Eimern Wasser und läßt einige Stunden laufen. Es entsteht

bald ein Brei, den man mit Wasser beliebig verdünnen kann; wenn er der Erfahrung gemäß fein genug ist, läßt man ihn durch ein Sieb mit weiten Maschen laufen, auf welchem noch Bleiblättchen zurückzubleiben pflegen, worauf man das Durchgelaufene zum Feinmahlen abgeben kann. Wird trocken pulverisiert, so verfährt man ohne Wasser ebenso; dann nimmt man aber den trockenen Bleikalk heraus und läßt ihn über ein angemessenes, in einem Kasten befindliches, langes Sieb gehen, das durch eine Schüttelvorrichtung sich bewegt. Was zu grob ist, wird nochmals zerdrückt, bis am Ende nur noch einige Bleiblättchen übrig bleiben. Dann wird das Produkt ebenfalls zum weiteren Vermahlen weiter befördert.

Das Vermahlen kann nun auf zweierlei Weise vor sich gehen, je nachdem hartes oder weiches Bleiweiß dargestellt werden soll. Das harte Bleiweiß entsteht dann, wenn man das zwischen den Bleiweißteilchen enthaltene Bleiacetat nicht durch Auswaschen entfernt, während für die Herstellung von weichem Bleiweiß dasselbe vollkommen beseitigt werden muß. Wird hartes Bleiweiß dargestellt, so kommt der Teig des Bleikalkes oder das mit Wasser angerührte trockene Pulver des Bleiweißes auf die Mühle, während sich die Steine gewöhnlich so bewegen, daß sie in der Sekunde $1^1/_2$ bis 1 Umdrehung machen. Man schöpft den Brei mit Hilfe eines langgestielten kupfernen Löffels in die kleine Zarge des Läufers und gibt so viel auf, bis die Zarge voll ist. Es dauert dann einige Zeit, bis deren Inhalt niedergesunken ist, worauf man wieder nachfüllt, bis nach und nach eine Partie, z. B. 500 kg, durchgegangen sind. Ein Arbeiter kann vier bis fünf Steine, die nebeneinander stehen, bedienen. Was innerhalb der Zarge des Bodensteines sich vom Gemahlenen ansammelt, wird durch ein Schäufelchen öfters nach vorn in den Ablauf geschafft, wo es in einen kleineren Ständer fällt. Bei dem ersten Mahlen ist es häufig nötig, den Stein etwas höher zu stellen, denn weil die Masse sehr dick wird, läuft sie nicht gern unter und durch die beiden Steine. Wenn alles durchgemahlen ist und nun das Gemahlene einen zähen Brei darstellt, so wird der Stein durch Nachspülen von Wasser rein gemahlen, die Bodensteinzarge auch ausgewaschen, wozu man sich eines groben Haarpinsels oder einer Bürste bedient, und nun wird derselbe Brei noch einige Male auf ebendieselbe Weise bei enger gestellten Steinen hindurch- und feingemahlen. Besser ist es jedoch, und so wird es auch meistens gehalten, daß man den rohen Bleikalk stets nur einen Stein passieren läßt, das Feinmahlen desselben aber auf einigen anderen Gängen, die zu gleicher Zeit in Bewegung sind, bewirkt, indem man das Mahlgut, welches vom ersten Steine kommt, auf den zweiten, von da etwa auf den dritten und vierten Stein schöpft und auf diese Weise einen regelmäßigen, ununterbrochenen Fortgang des Mahlens erzielt. Wenn der Bleikalk hinlänglich fein von den Mahlsteinen herabkommt, wo er stets einen nur schwer laufen-

den zähen Brei bildet, so trocknet er, wenn er reingelassen worden ist, zu einer steinharten Masse aus. Er wird häufig in kleine konische Töpfe gefüllt und darin an der Luft getrocknet, so daß man ihn in kegelförmiger Form erhält, eine Gestalt, die dem holländischen Bleiweiß ursprünglich zukam. Diese kleinen Töpfe sind inwendig nicht glasiert; die porösen Innenwände derselben befördern dann das Trocknen durch Ansaugen der Feuchtigkeit, die sie außen abdunsten lassen. Das Bleiweiß schwindet darin bald so, daß die Kegel von den Wänden sich selbst ablösen. Sie werden dann frei auf Latten gestürzt, auf welchen das Trocknen vollends vor sich geht. Das äußere Ansehen dieser Kegel ist gewöhnlich rauh, sie werden, um dasselbe zu verbessern, mit Messern abgeschabt und dann in Papier gewickelt oder ohne Papier verpackt, wie es die Abnehmer wünschen. Daß das Bleiweiß hierbei eine große Härte annimmt, liegt in seinem Gehalte an essigsaurem Blei, das, weil es nicht ausgewaschen worden ist, eingemengt bleibt.

Wenn die Bleiweißsorten mit Schwerspat versetzt werden, so wird derselbe erst für sich fein gemahlen, dann in gewissen Gewichtsverhältnissen trocken oder naß dem Bleikalk zugegeben und mit ihm noch einmal durchgemahlen; die übrige Behandlung ist dieselbe.

Soll weiches Blei dargestellt werden, so kann man sowohl bei reinem Bleiweiß, wie bei den gemischten Sorten, bis zum Fertigmahlen zwar auch auf die vorbemerkte Weise verfahren; es ist jedoch in diesem Falle zugleich, um das Hartwerden des Bleiweißes zu verhüten, ein sorgfältiges Auswaschen desselben unumgänglich erforderlich. Zum Auswaschen hat man dann eine Anzahl großer Ständer nötig, die um so besser, je größer sie sind. Diese Ständer füllt man mit Wasser, bringt das gemahlene Bleiweiß hinein und rührt es wohl auf, was aber schwer zu bewirken ist, weil sich das Bleiweiß nicht gut zerteilt. Dann läßt man es absitzen, bis die Flüssigkeit klar ist, welche man darauf ablaufen läßt. Dieses Aufrühren mit frischem Wasser, Absitzenlassen und Abziehen wiederholt man einige Male. Alsdann bringt man den sich sehr dick absetzenden Bleiweißbrei in Filter, von da auf Pressen, um das Wasser zu entfernen, und dann in unregelmäßigen Stücken zum Trocknen an die Luft oder in Trockenstuben, je nachdem dazu die Einrichtungen vorhanden sind.

Weil das Aufrühren des Bleiweißbreies etwas schwer zu bewerkstelligen ist, namentlich das erstemal, und dies doch vollständig geschehen muß, wenn der Erfolg günstig sein soll, so benutzt man dazu wohl auch eine mechanische Vorrichtung. In einer kleinen Kufe, welche hoch genug auf einem Gerüste placiert ist, so daß der Inhalt durch eine Röhre von ihrer Oberfläche in die Abwässerungsständer freiwillig durch Rinnen von Holz geleitet werden kann, dreht sich wie bei den Mühlsteinen eine vertikale eiserne Achse, an welcher als Rührer ein vertikal stehendes Brett angeschraubt ist, das sich alsdann im Kreise

herumbewegt; in dieses Ständchen läuft ein beständiger Strom Wasser, und man wirft das gemahlene Bleiweiß schaufelweise ein. Es wird dann im Wasser zerrührt, das in die Abwässerungsständer läuft. Wenn man es für nötig hält, bringt man am Ende der Rinne noch Haarsiebe an, die Gegenstände zurückhalten, welche, wie Stroh, Fasern usw., mit dem gebrauchten Wasser folgen könnten.

Das Vermahlen zu weichem Bleiweiß kann aber auch von vornherein auf eine Weise erfolgen, durch welche das Auswaschen und Zerteilen erleichtert wird. Der Bleikalk wird nämlich mit vielem Wasser vermahlen, so daß das Gemahlene nicht als dicker Brei, sondern als eine leichter bewegliche Flüssigkeit durch die Steine und von selbst aus den Öffnungen der Zargen um die Bodensteine herausläuft. In diesem Falle ist leicht eine solche Anordnung der Mahlgänge möglich, daß sie um das vertikal stehende Triebrad herum stufen- oder treppenweise aufgestellt sind, so daß dasjenige, was vom ersten Steine abläuft, direkt durch eine Rinne zu dem anderen Stein tritt und so zum dritten und vierten und von da in die Abwässerungsständer, worin das Bleiweiß, wie vorhin schon erwähnt, abgewässert wird. Dies ist die gewöhnliche Aufstellung der deutschen Mühle.

Bei diesem Abwässern geht in größeren Fabriken eine nicht unbedeutende Menge Blei jährlich verloren, welche ausgewaschen wird und mit dem Waschwasser als essigsaures Blei davon läuft, und zwar in einer solchen Verdünnung, daß es kaum benutzbar ist. Dieser Verlust kann bis einige Prozente ausmachen. Um ihm zu entgehen, kann man auf zweierlei Weise verfahren. Man setzt dem ersten Wasser, womit das Bleiweiß aufgerührt worden war, einige Maß einer Lösung von kristallisierter Soda hinzu, welche einen Niederschlag erzeugt, indem sie das gelöste Blei fällt, und zwar gleichfalls als kohlensaures Bleioxyd. Oder man läßt, was jedenfalls das beste ist, alle Waschwässer in einen Sumpf laufen, in welchen man zuvor einen Überschuß von Kreide oder kohlensaurem Kalk gebracht hat. Dadurch wird das Blei der Waschwässer nach und nach als Bleiweiß ausgeschieden, der kohlensaure Kalk aber entsprechend in essigsauren Kalk umgewandelt und als solcher in dem Wasser gelöst. Nach längerer Zeit untersucht man den Inhalt des Sumpfes und entleert und beschickt ihn von neuem, sobald sich ein einigermaßen brauchbares, wenn auch nicht ganz reines Bleiweiß darin angesammelt hat.

Ein moderner Betrieb nach dem holländischen Verfahren gestaltet sich folgendermaßen. Die Töpfe haben einen Inhalt von einem Liter, die Loogen eine Länge von 4 bis 5 m, eine Breite von 3,5 m und eine Höhe von 6,5 bis 7 m. Eine Looge faßt 6000 bis 8000 Töpfe oder 9000 bis 11 000 kg Blei. Je nach dem mehr oder weniger günstigen Verlauf des Prozesses ist die Menge des erzielten Bleikalkes eine sehr verschiedene. Eine Looge von 5 m Länge, 4 m

Breite und 6 m Höhe, die mit 12000 kg Blei beschickt wurde, ergab z. B. eine Ausbeute von 10000 kg Bleikalk, während 4000 kg Blei unverändert geblieben sind.

2. Klagenfurter, deutsche, kärntnerische, österreichische Bleiweißfabrikation.

Diese in Klagenfurt übliche Bleiweißfabrikation wird nicht nur an diesem Orte, sondern an mehreren Orten in Kärnten, in Villach, St. Veit, Wolfsberg usw. in sehr großem Maßstabe ausgeführt. Das hier gewonnene Bleiweiß und Kremserweiß ist sehr weiß und geschätzt, allein diese Eigenschaften verdankt es nicht nur der Darstellungsweise, sondern vielmehr noch der ausgezeichneten Güte des Kärntener Bleies von Bleiberg, des sogenannten Villacher Bleies.

Was die Darstellungsmethode anlangt, so spielen bei ihr die Elemente zu seiner Bildung im allgemeinen eine gleiche Rolle, wie bei der holländischen Fabrikation, d. h. Essigsäuredämpfe und Kohlensäure wirken bei einer erhöhten Temperatur auf Bleiplatten ein, und diese werden nach und nach korrodiert; aber im speziellen werden bei dieser Fabrikation Essigdämpfe und Kohlensäure auf eine abweichende Weise erzeugt, und die Erwärmung geschieht künstlich von außen her durch Heizeinrichtungen. Man bereitet in den Apparaten, in welchen das Blei in großen Quantitäten aufgehängt ist, dadurch Essig, daß der Saft oder das Extrakt getrockneter Weinbeeren erst die geistige, dann die saure Gärung durchmacht oder beide zu gleicher Zeit. Dabei verdunstet Essig und es entwickelt sich gleichzeitig Kohlensäure, die zusammen bei der vorhandenen Temperatur ganz so wirken können, wie bei der holländischen Fabrikationsweise.

Zur Ausführung dieser Fabrikation sind große lange, zwei Etagen hohe Gebäude vorhanden, die gewöhnlich zwei sogenannte Loogen aufnehmen, indem dieselben in der Mitte senkrecht, gleichsam in zwei Gebäude geteilt sind. Es geht ein breiter Gang dazwischen mit einer Treppe in die zweite Etage. Rechts und links dieses Ganges befinden sich die Wände der beiden Seitenloogenräume, zu denen von da ein Eingang führt; ich beschreibe nur eine einzige dieser Vorrichtungen, da sie nur in der Anordnung kleiner Details voneinander abweichen.

Der Teil des Gebäudes, von massiver Ausführung, worin sich eine Looge befindet, ist etwa 9 bis 12 m lang. Der innere Raum besteht aus zwei Etagen. In der unteren Etage bildet die Decke ein einfaches Balkenlager, die obere Etage ist dagegen mit Kreuzgewölben überwölbt. Der innere Raum wird oben und unten nur spärlich durch kleine Fenster beleuchtet.

Die Looge selbst besteht zum Teil aus einer Reihe von hölzernen wasserdichten Kästen von gleicher Breite, welche auf den Deckbalken der ersten oder Bodenbalken der zweiten Etage aufruhen und sie an den betreffenden Stellen

decken. Um diese Kästen herum bleibt noch im ganzen Raume ein leerer mit Dielen belegter Gang zum Gehen und Verrichten der nötigen Arbeiten. Die Kästen sind mit starken Dielendecken bedeckt, die aber in kurzen Entfernungen Öffnungen von 0,47 m Breite und 0,63 m Länge haben und einander entgegengesetzt, an beiden Seitenwänden zunächst liegend, angebracht sind. Diese Öffnungen sind mit Latten eingefaßt, damit das, was auf die Deckel fällt, nicht in die Löcher hineinrollen kann. Die Deckel selbst müssen eine bedeutende Tragkraft haben, um die später darauf fallenden Quantitäten von Blei und Bleikalk, sowie die Gerüste zum Aufhängen des Bleies tragen zu können. Sie sind daher unbeweglich fest, und die Kästen kann man anderweitig durch Abzapfen der Flüssigkeiten entleeren und reinigen, indem man hineinsteigt und die Arbeit kniend oder gebückt verrichtet.

Um die ganze Länge und Breite dieser Kästen herum geht nun eine Wand von starken Brettern, die unten an den Kästen befestigt ist, oben aber an das Gewölbe oder die Decke des Gebäudes anstößt. Sie bildet um die Kästen herum eine Kammer, zu welcher jedesmal da ein von außen verschiebbarer Schubladen geht, wo die inneren Kästen ihre Öffnungen haben, so daß man letztere beim Öffnen der Laden vor sich hat. Der ganze innere Raum dieser Kästen ist nun mit Regalen oder Lattengerüsten versehen; die Bohlenpfosten stehen paarweise nebeneinander, dann findet sich jedesmal ein Durchgang; die Latten der Regale stehen in ihrer Höhe mit 0,31 m Zwischenraum voneinander ab. Die Höhe der Kammer über dem Niveau der unteren Kästen mag zwischen 1,9 bis 2,8 m betragen. Zur Verdichtung der einzelnen Bretterfugen sind Leinwandstreifen aufgeklebt. In jeder der Öffnungen in den unteren Kästen befindet sich eine hölzerne Krücke zum Umrühren der Flüssigkeit, deren Stiel auf einer der Seiten herausragt.

In dem Raume unter dieser Vorrichtung, d. h. auf dem Boden der unteren Etage oder im Erdgeschosse, befindet sich ein langer steinerner Kanal, der auf der Erde hinläuft. Am vorderen Ende bildet der Kanal einen Feuerraum, zu dem man außerhalb des Lokals das Brennmaterial auflegen kann. Am hinteren Ende mündet derselbe in einen Schornstein, der zum Dache hinausführt. Diese Einrichtung dient zum Erwärmen des Lokals, vorzüglich der oberen Loogenvorrichtung, vermittelst des unteren warmgehaltenen Raumes.

Die obere innere Einrichtung der Kammern mit Regalen dient zum Aufhängen des Bleies, welches der Verkalkung unterworfen werden soll. Hierzu wird das Blei, wie bei der holländischen Methode, in Platten gegossen, aber die letzteren sind dünner und breiter. Das Gießen geschieht hier nicht in geschlossenen Formen; diese sind vielmehr vorn offen und werden auf den Rand des Kessels in schiefer Fläche aufgelegt. Man schöpft einen Löffel voll Blei aus dem Kessel, wirft es gegen die schiefe Fläche, so daß es sich zerteilt und die Platte

überzieht; der überschüssige Teil läuft in den Kessel zurück. Es bleibt eine dünne Platte hängen, die jedoch dicker als Teeblei ist und, je nachdem die Gießplatte kalt oder schon heiß geworden, mehr oder weniger hastig erstarrt. Die erstarrte Platte wird von einem Handlanger mit einer Zange weggenommen, und wenn die Gießplatten zu heiß sind, werden sie gegen kältere ausgewechselt.

Die so gegossenen Platten werden in der Mitte über dünne Stäbe gebogen, und mittels der zwei hervorstehenden Enden auf die Latten der Regale aufgelegt und aufgehängt. Man manipuliert dabei in der Art, daß zwischen den beiden Enden jeder Platte und zwischen zwei Platten immer ein Zwischenraum von 4 bis 5 cm bleibt. Erst werden die Stellagen vollgehängt, dann auch rückwärtsgehend die Gänge zwischen denselben, auf Stäben, die die dreifache Länge haben und drei Bleitafeln aufnehmen. Das Blei wird in schmalen Körben herbeigetragen, so auch die Stäbe, um damit in die Gänge gelangen zu können, in denen man mit reinen Schuhen arbeitet, um die Räume nicht schmutzig zu machen.

Nach dem Füllen der Loogen werden die hölzernen Kästen mit Essig und dem Extrakte getrockneter Reben gefüllt, worauf im unteren Raume geheizt wird. Bei steigender Wärme verdampft nicht nur Essig, sondern die zuckerhaltige Flüssigkeit kommt zugleich in die weingeistige Gärung, wobei sich eine bedeutende Menge Kohlensäure entwickelt: es sind also alle Verhältnisse vorhanden, welche bei der holländischen Fabrikation eine Rolle spielen: das Blei wird korrodiert. Nach dieser geistigen Gärung der zuckerhaltigen Flüssigkeit, aber auch schon während derselben tritt ferner die Essiggärung aus dem gebildeten Alkohol ein, und es entsteht ein eigentlicher Essig, der für sich verarbeitet wird. Hat derselbe die übliche Stärke in einem oder dem anderen Kasten erreicht, so wird er zur Hälfte abgelassen und wieder durch neue zuckerhaltige Flüssigkeit ersetzt, so daß stets sowohl die geistige Gärung als die Essiggärung, sowie die Verdunstung des Essigs in die obere Kammer gleichzeitig im Gange ist. Es wird dabei öfters umgerührt, um die Oberfläche der Flüssigkeiten zu erneuern. Das Blei überzieht sich bald mit einer Kruste von halbweichem Bleiweiß, sie vermehrt sich nach und nach so, daß das Blei auf die Decke herabfällt, und wenn dies fast durchgängig geschehen ist, so wird dasselbe herausgenommen, und die Looge mit neuem Blei beschickt. Die Operation in solchen Loogen dauert übrigens lange, bis sechs Monate, aber man erhält auch ein ausgezeichnetes Bleiweiß, welches durch nichts Färbendes und keine mechanischen Unreinigkeiten verunreinigt ist. Man sieht oft an diesen Platten rotes Bleioxyd entstehen, was darzutun scheint, daß es häufig an Kohlensäure fehlt.

In neuerer Zeit ist die von Dietel in Eisenach erfundene Methode, das Bleiweiß in kurzer Zeit aus metallischem Blei in sog. Dampfloogen herzustellen, zuerst fast überall in Deutschland, dann auch in mehreren anderen

Ländern eingeführt worden, welche eigentlich eine Nachahmung des vorhin beschriebenen Klagenfurter Verfahrens, aber weit vollkommener ist, weil man mittels dieser neuen Methode die Korrodierung und Bildung des Bleiweißes ganz sicher leiten kann.

Die Einrichtung zuvörderst zur Gewinnung des Bleikalkes ist folgende:

Die untere Etage eines Gebäudes, welches der Länge nach mehrere solche Einrichtungen nebeneinander enthalten kann, ist überwölbt, und über dem Gewölbe ist die Looge zur Korrodierung des Bleies angebracht, bestehend aus einem Raume mit starken, gemauerten Seitenwänden, welcher mit einer einzigen kleineren Fensteröffnung und mit einer Tür versehen ist, zu welcher man von der Seite in einem Gange des Gebäudes gelangen kann. Eine solche Looge hat gewöhnlich eine Länge von 7 bis 8 m, eine Breite von 5 bis 6 m, sowie eine Höhe von 6 m an den Seiten und ist oben ebenfalls mit einem steinernen Gewölbe bedeckt. Zum Verschließen der Looge ist in deren Wandung eine Doppeltür angebracht, zugleich kann die schon bemerkte kleine Fensteröffnung derselben durch einen von innen nach außen gehenden Laden aus starken Bohlen ebenfalls dicht geschlossen werden. Zu diesem Verschlusse kann auch jede andere Vorrichtung dienen, wenn sie nur die Bedingung erfüllt, gut zu schließen. Die inneren Wände dieser Looge werden mit sehr hart gebrannten Ziegeln, zweckmäßiger aber mit gehauenen Sandsteinen und Zement ausgemauert. Statt des Zements ist die Anwendung von gebranntem Gips vorzuziehen, da der Zement allmählich angegriffen wird, infolgedessen abbröckelt und durch seine losgelösten, herabfallenden Stücke den Bleikalk verunreinigt. Eine Ausfütterung der Loogen mit Brettern in der Absicht, daß sie die Wärme besser halten, ist nach meiner Erfahrung für den Gang der Loogen nachteilig, wenn sie auch den Nutzen hat, das Abfallen von Zement zu verhüten oder unschädlich zu machen.

In diesen Raum müssen sehr schwache Essigdämpfe, ferner das durch vollständige Verbrennung von Kohle erzeugte Gas, also Kohlensäure, und endlich atmosphärische Luft nach Belieben eingeleitet und darin möglichst verteilt werden können. Zur Erreichung dieses Zweckes dienen verschiedene Vorrichtungen. Entweder man mauert unter dem Gewölbe in der untersten Etage einen heizbaren und leicht füllbaren kupfernen Dampfkessel ein, der mit schwefelfreiem Brennmaterial geheizt wird; die erzeugten Dämpfe werden in einer Röhre durch das Gewölbe in die Looge geleitet, und zwar unter einem steinernen, mit Sandsteinplatten bedeckten Kanal, der an der Seite mit Öffnungen versehen ist, welche den Dampf nach allen Richtungen verbreiten; oder man mauert unter das Gewölbe einen oder zwei offene eiserne Kessel ein, wenn mit Steinkohlen geheizt werden soll, und ummauert sie oben mit einem Mantel, in welchem eine Öffnung zum Anfüllen und Nachfüllen der Kessel gelassen wird, die man mit einem hölzernen, in einen eingemauerten Rahmen von entsprechender Größe

passenden Deckel von außen verschließen kann. Der Mantel leitet dann durch eine Öffnung die Dämpfe ebenfalls in den schon erwähnten Kanal. Der Schornstein für diese Feuerungen wird unter der Erde an eine passende Seitenwand hin und dann nach oben geführt.

Um die Kohlensäure zu erzeugen und gleichfalls in den Kanal zu leiten, sind neben dem Gemäuer der Dampf- oder anderen Kessel zwei kleine Windöfen mit Rost und Aschenraum angebracht. Ihre Öffnung zum Einfüllen der Kohle kann mit einem Stein bedeckt werden. Das Verbrennungsprodukt geht dann in einem kleinen viereckigen gemauerten Kanale von 20 cm Weite entweder direkt in den auf der Looge angebrachten Verteilungskanal durch das Gewölbe hindurch, oder es geht zunächst, wenn die letzterwähnten offenen Kessel zur Erzeugung der Dämpfe angewendet werden, in den schon beschriebenen, die Kessel umgebenden Mantel. Diese kleinen Kanäle müssen durch Schieber abschließbar sein. Endlich gehen in die Kammern noch zwei solche gemauerte, ebenfalls durch Schieber verschließbare Kanäle, mit Öffnung oben und unten, um reine Luft direkt in die Kammer einziehen zu lassen.

Da die Konstruktion des die Looge bedeckenden Gewölbes um so schwieriger wird, je flacher es ist, so konstruiert man dasselbe am zweckmäßigsten im Halbkreise unter entsprechend verringerter Höhe der das Gewölbe tragenden Loogenseitenwände.

Ist die Dampflooge in der beschriebenen Weise vorgerichtet, so werden darin ähnliche Stellagen von Holz angebracht wie bei den vorhin erläuterten Klagenfurter Einrichtungen. Das in dünne Blätter gegossene Blei wird darin auf Latten aufgehängt, doch nicht allzudicht nebeneinander, von oben bis unten. Nur an der Tür wird ein kleiner Gang ausgespart, in den man treten und von hier aus, wie nachher noch speziell erklärt werden wird, den Verlauf des chemischen Prozesses im Innern der Looge beobachten kann. Der ganze übrige Raum der Looge wird vollgehängt, so zwar, daß die Flächen des Bleies Zwischenräume von 6 bis 7 cm zwischen sich lassen. Eine solche Looge nimmt 10000 bis 12000 kg von dünnen Bleiplatten auf.

Um dünne Bleifolie oder Blätter für diese Loogen herzustellen, benutzt man einen gewöhnlichen, zum Schmelzen des Bleies eingemauerten Kessel. Man stellt neben demselben zwei eiserne, 1,42 bis 1,50 m lange, etwa 60 cm breite gußeiserne Platten so auf, daß sie mit der horizontalen Ebene einen spitzen Winkel bilden. Schöpft man nun einen Löffel voll geschmolzenes Blei aus dem Kessel und gießt dasselbe am oberen Rande jener eisernen Platte breit aus, so fließt es auf der letzteren als dünne Haut erstarrend herunter, die ein anderer Arbeiter sogleich wegnimmt, während der Gießer auf die zweite Platte gießt. Das Wegnehmen geschieht mit der Zange, mit welcher man die Blätter auf Haufen legt, welche dann noch in lange Streifen oder Bänder von etwa 18 cm

Breite geschnitten werden, in denen es aufgehängt wird. Zwei Arbeiter gießen nach erlangter Übung obige Quantitäten Blei in drei bis vier Tagen.

Wenn die Looge mit Blei vollständig ausgehängt ist, so wird der Fensterladen gut verschlossen, die Tür zugeriegelt, die Kessel werden mit gewöhnlichem, $4\frac{1}{2}$ bis 5 Proz. Essigsäure haltendem Essig gefüllt und die luftzuführenden Kanäle geöffnet. Hierauf leitet man aus den gut zu heizenden Dampf- oder offenen Kesseln die entwickelten Essigdämpfe ununterbrochen in die Looge, verwendet aber von jetzt ab zum Nachfüllen der Kessel behufs Ersatz des Verdampften einen weit verdünnteren Essig, als bei der ersten Füllung, indem man einen dem anfänglich benutzten im Essigsäuregehalt gleichen Essig zuvor mit 8 bis 10 Tln. Wasser vermischt, oder auf je 1 Eimer des zuerst angewendeten Essigs stets 8 bis 10 Eimer Wasser nachfüllt. Den Stand der Flüssigkeit erkennt man im geschlossenen Dampfkessel an dessen Wasserstandszeiger, bei den offenen Kesseln mittels direkter Beobachtung durch die schon erwähnte Öffnung im oberen Mantel derselben.

Nach Verlauf von zwei bis drei Tagen — vorher lohnt es sich nicht, die Loogen zu öffnen — tritt man in dieselbe. Wenn sich an den Bleiplatten überall Tropfen gebildet haben, die im Begriff sind, abzulaufen, eher nicht, so schreitet man dazu, während unablässig Dampf zuströmt, einerseits die Luftkanäle teilweise zu sperren — namentlich bei Anwendung offener Kessel, deren Dämpfe immer viel von außen eindringende Luft mitführen — andererseits aber nunmehr in den obenerwähnten kleinen Wind- oder Schachtöfen Kohle zu verbrennen und die so erzeugte Kohlensäure in die Looge treten zu lassen. Zu dieser Zeit hat sich an den Bleiplatten basisch-essigsaures Bleioxyd gebildet, das noch flüssig, an einigen Punkten weiß geworden ist. Nach Verlauf zweier oder dreier Tage, während welcher Kohlensäure und wenig Luft in die Looge eingetreten ist, haben sich die Platten schon mit Bleiweiß überzogen und sind weiß, am meisten in der Nähe der Kanäle.

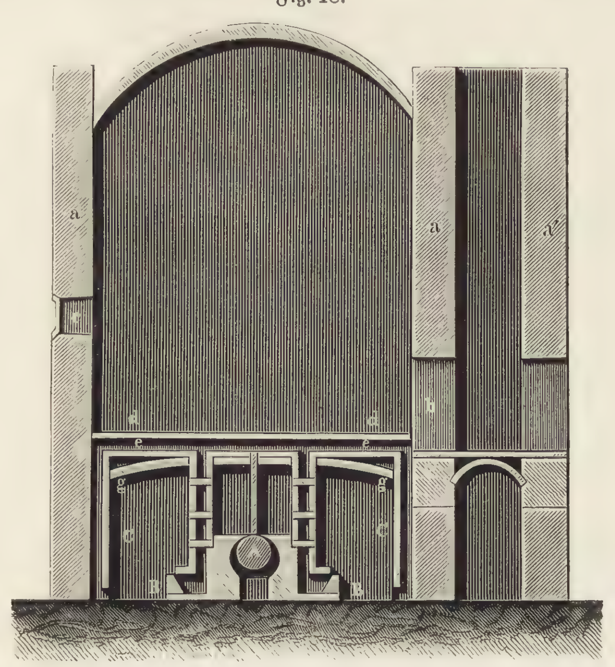
Durch das ununterbrochene, Tag und Nacht fortgehende Einleiten von Dampf wird die Temperatur in der Looge immer höher und noch weiter gesteigert durch bei Verbrennung der Kohle entbundene, von den Verbrennungsgasen mitgeführte Wärme, welche man jedoch auf die Weise herabmindert, daß man die Kanäle von den Windöfen nicht gerade, sondern im Zickzack anlegt. Dadurch kann in den Kammern eine gewisse Trockenheit entstehen, die nicht vorteilhaft ist. Am besten ist es, wenn die Platten stets eine ziemliche Feuchtigkeit zeigen, d. h. das daran hängende Bleiweiß breiig, nicht körnig erscheint. Ergibt sich bei der Beobachtung, daß das Bleiweiß eine körnige Beschaffenheit anzunehmen in Begriff ist, so stellt man die Kohlenfeuerung ein bis zwei Tage ein und läßt dagegen durch die Luftkanäle mehr kalte Luft einströmen, wodurch der gewünschte Feuchtigkeitsgrad bald wieder erreicht wird. Während dieses

Vorganges entweichen die sich nicht kondensierenden Dämpfe durch die Undichtheiten der Tür, um welche man sich nicht kümmert.

Bei so fortgesetzter Arbeit findet man, daß schon in Zeit von drei Wochen die untersten Bleiblätter zerfressen sind und herabfallen; dann geht der Prozeß rasch weiter, bis nach etwa sechs bis sieben Wochen nur noch wenig Blei auf den Stangen hängt. Die Heizung wird nun eingestellt und die Operation ist als beendigt anzusehen.

Wo keine Holzkohle zu billigem Preise zu Gebote steht, benutzt man zur Erzeugung der Kohlensäure ohne Nachteil auch Koks. Dieselben verbrennen

Fig. 18.



aus dem Grunde leicht und vollständig in den Windöfen, weil in den letzteren vermöge der in der Looge herrschenden hohen Temperatur immer ein genügender Zug stattfindet.

Um die Loogen, zu welchen aller Lichtzutritt abgesperrt ist, und welche im Innern eine Temperatur von 70 bis 90° C annehmen, zu betreten und sich zur Beobachtung ihres Ganges und Feuchtigkeitsgehaltes etwa eine halbe Minute darin aufhalten zu können, ist man genötigt, doppelte Kleider anzuziehen, durch welche die Hitze innerhalb dieser Zeit nicht dringen kann. Zugleich verhüllt man das Gesicht, außer den Augen, mit einer Maske von doppeltem Tuch,

steckt die eine Hand in einen Handschuh und zieht die andere in den Rockärmel zurück. Man bedient sich beim Eintritt in die Looge einer Kugellaterne (die Tür wird durch eine andere Person geöffnet), die man mit der beschuhten Hand hält und mit welcher man die Bleiplatten näher beleuchtet. Mit der anderen Hand, die man aus dem Rockärmel zieht, betastet man und untersucht die Bleiplatten auf ihren Feuchtigkeitszustand. Während dieser Zeit hält man den Atem zurück, bleibt so lange in der Looge, wie man es ertragen kann, oder bis man über den Zustand derselben hinreichende Klarheit erlangt hat. Länger als eine halbe Minute kann man gewöhnlich nicht ausdauern und ist dann genötigt, die Looge zu verlassen, auch wenn die Beobachtung des Innern noch nicht zum Ziele geführt hat und Gewißheit über die Beschaffenheit der Looge nicht gewonnen ist. In letzterem Falle muß man den Versuch wiederholen, bis man ein sicheres Resultat erlangt hat. Diese Besuche müssen alle drei Tage wiederholt werden, um die Loogen richtig leiten und auf gehörigem Feuchtigkeitsgrad halten zu können.

Fig. 18 zeigt eine solche Looge im Durchschnitt, jedoch ohne das darin aufgehängte Blei.

aaa Seitenwände, *b* Tür, *c* Fensteröffnung, *dd* Boden der Looge über dem unteren Gewölbe *gg*, *A* Dampfkessel, *BB* Windöfen, *CC* Luftzuführungskanäle, *ee* Kanal auf dem Boden der Looge, welcher die Luft, Kohlensäure und Dämpfe verteilt.

Fig. 19 stellt den Grundriß einer Looge in der unteren Etage vor. Dieselben Buchstaben bezeichnen dieselben Einrichtungen.

a′a′ Wände einer angrenzenden Looge, *dd* der gemeinschaftliche Eingang in die untere Etage der Loogen, *ff′* Türen vor dem Eingang *dd* in die unteren Etagen der Loogen, die einander gegenüber liegen, *bb′* Lage der Türen in die Loogen über dem Gewölbe, *hh′* gegeneinander liegende Öffnungen oder Türen der unteren Etage zu, *n* den gemeinschaftlichen Treppenaufgang zu den beiden einander gegenüberliegenden Loogen, oder den oberen Etagen derselben.

Wenn der Gang einer Looge nach Maßgabe der oben angeführten Kennzeichen beendigt ist, so öffnet man die Tür und die verschlossene Fensteröffnung, um die Looge abzukühlen. Der Boden derselben, wie der Kanal, ist nun mit herabgefallenem Bleikalk und Bleiresten bedeckt. Das noch hängende Blei wird ebenfalls heruntergerissen und fällt meistens bei loser Berührung von selbst herab, da dessen Bleikern ein sehr schwacher ist. Das ganze Bleimaterial bildet eine lockere, feuchte, an manchen Stellen breiartige Masse, welche nun auf Bleiweiß weiter verarbeitet wird.

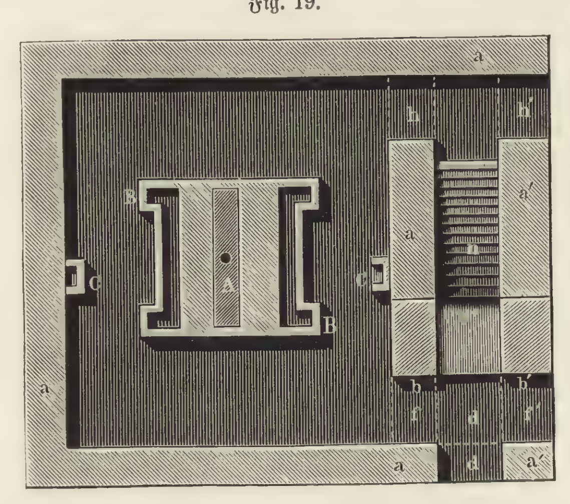
Der größte Teil des Bleiweißes ist in einem Zustande vorhanden, daß es leicht mit Wasser geschlämmt werden kann und neben Blei um so weniger hartes Bleiweiß zurückläßt, je genauer man darauf gesehen hat, daß die Looge

nie zu trocken wurde. Die zunächst mit dem Bleiweiß vorzunehmende Arbeit hat den doppelten Zweck, 1. die nicht zerfressenen Bleireste, 15 bis 20 Proz. betragend, vom Bleiweiß zu trennen; 2. das Bleiweiß, das sich in Wasser verteilt, vom hart gewordenen zu scheiden.

Man erreicht dies durch eine einfache Vorrichtung und eine einzige Operation.

Eine kupferne Trommel, an den Wänden mit vielen kleinen Löchern, von dem Durchmesser einer kleinen Erbse, an der Peripherie mit einem mit Deckel und Scharnier verschließbaren Loche zum Einfüllen und Entleeren versehen, und zum Ausheben eingerichtet, bewegt sich in einem Kasten um eine Achse, die durch eine zum Abstellen eingerichtete Riemenscheibe in Bewegung gesetzt wird

Fig. 19.



während in den Kasten ein Strom Wasser zufließt. Wenn die Trommel, mit dem Bleiweiß aus der Looge angefüllt, in Drehung versetzt wird, so schlämmt sich das Bleiweiß vom Blei ab; das Feine zerteilt sich im Wasser und fließt mit dem letzteren als Milch in große Reservoire, welche aus Kasten oder Standen bestehen können. Das Grobe und Harte, welches durch die Bleireste noch in kleinere Stücke zerkleinert wird, geht ebenfalls durch die Löcher und setzt sich am Boden des Kastens ab, in welchem die Trommel im Wasser läuft. Nach kurzer Zeit kann man die Trommel entleeren und wieder füllen, was man so oft wiederholt, bis sich so viel hartes Bleiweiß unter der Trommel im Kasten abgesetzt hat, daß dessen Entfernung erfolgen muß. Nachdem solches geschehen, wird die Trommel wieder in Bewegung gesetzt und mit den beschriebenen Manipulationen so lange fortgefahren, bis der ganze Bleiweißvorrat abgeschlämmt ist.

Von nun an teilt sich die Arbeit. Das hart gewordene abgeschlämmte körnige Bleiweiß muß ganz auf dieselbe Weise verarbeitet werden, wie der auf holländische Weise gewonnene Bleikalk, mit dem er alle Eigenschaften gemein hat.

Das Feinere, Abgeschlämmte setzt sich bald ab; die darüber stehende Flüssigkeit ist eine schwache Lösung von essigsaurem Bleioxyd, durch etwas essigsaures Kupferoxyd grün gefärbt, wenn das Blei Kupfer enthielt. Wird das so gewonnene Bleiweiß nicht ausgewässert, so trocknet es infolge seines vorbemerkten Gehalts an essigsaurem Bleioxyd zu steinharten Massen von glasigem Bruche. Dem Abschlämmen muß daher stets noch die Abwässerung oder das Auswaschen nachfolgen, wenn weiches, leicht pulverisierbares und lose zusammenhängendes (sogenanntes englisches) Bleiweiß erzielt werden soll. Durch das Auswaschen entsteht auch hier, wie in den entsprechenden früher erwähnten Fällen, ein Verlust an Blei. Das Auswaschungsverfahren selbst, sowie die Darstellung des mit Schwerspat zu versetzenden Bleiweißes stimmt mit der bezüglichen Behandlung des nach holländischer oder französischer Methode gewonnenen Bleiweißes überein.

Dem Dampfloogenverfahren haftet der Übelstand an, daß man keine Kontrolle über die aufgewendeten Materialien ausüben kann. Es sind daher Verfahren in Vorschlag gebracht worden, wo man die Mengen von Essigsäure und Kohlensäure im vornhinein bestimmen kann und die Gasmengen vermittelst der Gasuhren abmißt. Nach dem Verfahren von Major läßt man gleichzeitig Wasserdampf und Essigsäuredampf in die mit Bleiplatten beschickten Kammern eintreten, wobei nach etwa 12 Stunden die Bildung von basischem Bleiacetat vollendet ist. Dann wird Kohlensäure, welche man durch Verbrennen von Holzkohle in einem Eisenzylinder und Hindurchpressen von Luft erzeugt, in die Kammer geleitet; durch die auf etwa 60° erhitzte Kohlensäure wird das basische Bleiacetat in kurzer Zeit in Bleiweiß umgewandelt. Um einen Teil des unveränderten Bleiacetats zu beseitigen, wird zum Schluß Ammoniakdampf eingeleitet und das gebildete Ammoniaksalz durch Einströmenlassen von überhitztem Wasserdampf ausgetrieben. Der von Major vorgeschlagene Apparat besitzt folgende Einrichtung (Fig. 20).

A und *B* sind Kammern mit rostartig durchbrochenen Querwänden, auf welchen das Blei angeordnet wird. *C* ist ein mit Holzkohlen gefüllter und mit Ventilatorwind betriebener Ofen, aus dem die Verbrennungsgase, durch eine Klappe *a* regulierbar, unter den Dampfkessel *D* gelangen, dann den Essigbehälter *E* erhitzen und durch den mit Klappen versehenen Kanal *b* in die Kammern *A* und *B* gelangen (oder auch vor denselben in den Schornstein *d* entlassen werden können). Nach Abgabe der Kohlensäure ziehen die Gase alsdann zur Esse *e*. *f* ist ein Dampfrohr zur Zuführung von Dampf durch *g* in den Kessel *E*, wie auch in die Kammern *A* und *B*. *K* ist ein Rohr zur

Leitung der Essigsäuredämpfe in die Kammern. Nachdem die Kammern mit dünnen Bleiplatten beschickt worden sind, schließt man sie, bringt die Temperatur auf 49 bis 60°, leitet dann während 10 bis 20 Stunden Wasserdampf und Essigsäure und zum Schluß die Verbrennungsgase aus dem Ofen bei etwa 60° ein. Das Bleiweiß kann wie gewöhnlich weiter verarbeitet oder, wie erwähnt, durch Einleiten von Ammoniakgas zuvor gereinigt werden. Der ganze Prozeß dauert 14 bis 28 Tage.

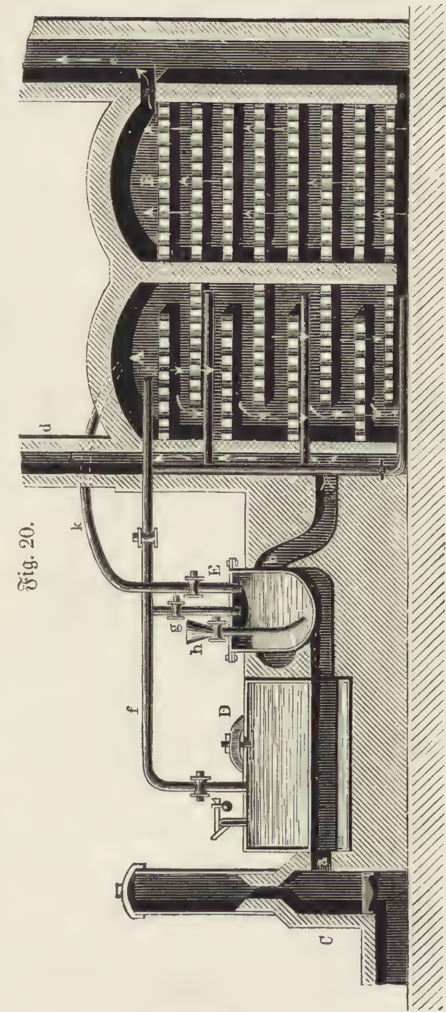


Fig. 20.

Von Kirberg (D. R.-P. Nr. 27 398) ist folgender Apparat konstruiert worden (Fig. 21, 22 und 23). Die Bleiplatten sind dachförmig auf die in den Kammern angebrachten Latten *a* aufgehängt. Die Trägerlatten *b* gehen durch die Schlitze *c* der Trägerlatten *d* und ragen bei *e* aus der Mauer hervor; sie hängen in Bügeln aus Messingdraht und können durch Aufschlagen mit dem Hammer auf den Lattenkopf in Schwingung gebracht werden, welche sich den Latten *a* mitteilt, so daß die an den letzteren hängenden Bleiplatten das angesetzte Bleiweiß abschütteln und freigelegt werden. Die Öffnungen in der Mauer, aus denen die Köpfe *e* hinausragen, werden durch Kautschukhüte gedichtet. Zwecks Verhütung des Staubens beim Entleeren der Kammern wird vorher aus den gelöcherten Röhren *v* ein Sprühregen auf die Bleiplatten niedergelassen.

Nicht unwesentlich bei der Einwirkung von Essigsäure und Kohlensäure auf Blei ist ihre innige Mischung. Gardner konstruierte (D. R.-P. Nr. 36 319) einen Apparat zur Herstellung des erforderlichen Gemisches von Säuredämpfen

und Kohlensäuregas, der aus einem Dampfstrahlrohr besteht, dessen Mundstück von einem Rohr umgeben wird, welches hinter dem Mundstück mit dem Kohlensäuregenerator und vor dem Mundstück mit dem Säurebehälter in Verbindung

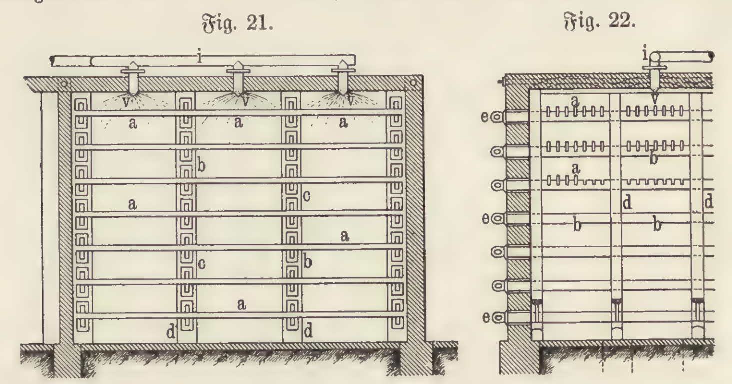
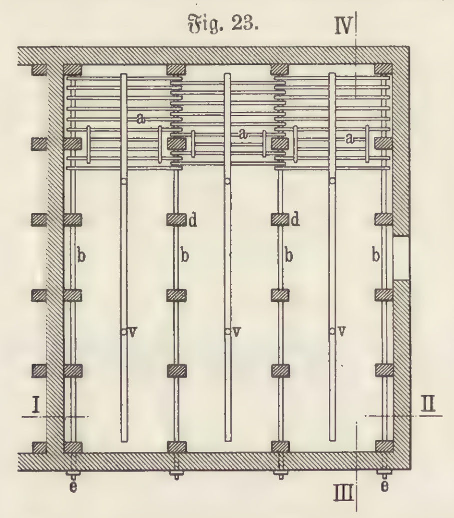


Fig. 21. Fig. 22.

steht, derart, daß die aus letzterem zuströmende Säure durch den Wasserdampfstrahl verdampft und innig mit der angesaugten Kohlensäure und Luft vermischt wird.

Nach den für nichtig erklärten D. R.-P. Nr. 1074 und 2466 von Brumleu vel Melburn wird das Blei auf solche Weise durch ein eisernes Sieb in Wasser gegossen, daß Draht oder Fäden von $^1/_2$ mm Durchmesser entstehen. Diese Fäden werden nun in Fässer, von etwa 1000 Liter Inhalt und dicht verschließbar, gebracht und diese mit verdünnter Essigsäure angefüllt, die sofort wieder abgezogen wird. In demselben Grade, wie die Essigsäure abläuft, wird der Raum durch Luft ersetzt, deren Sauerstoff sofort unter Wärmeentwickelung das Blei angreift und seine Oberfläche oxydiert. Sobald die Essigsäure von neuem hinzutritt, löst sie das gebildete

Fig. 23.



Bleioxyd sofort auf und läßt, je nach ihrer Stärke, entweder neutrale oder auch bereits basische Bleiacetatlösung entstehen. Diese letztere wird ebenfalls sofort abgelassen, um der Luft Zutritt zu lassen, die dann das Blei von neuem angreift, um Bleioxyd zu bilden usf. Andererseits werden etwa 15 bis 20 Fuß

lange, 5 bis 6 Fuß breite und 1 Fuß hohe Kasten so aufgestellt, daß sie schwanken können. In diesen Kasten wird Blei mit der vorher dargestellten Bleiacetatlauge behandelt, während gleichzeitig Kohlensäure hinzugelassen wird. Durch das Schwanken des Kastens wird stets nur das in der niederhängenden Seite befindliche Blei mit Bleiacetatlauge bedeckt, während das in dem hochstehenden Teile befindliche nur von der Lauge angefeuchtet ist und vermöge der großen Oberfläche der Einwirkung der Kohlensäure einen großen Flächenraum darbietet. Es bildet sich auf der Oberfläche des Bleidrahtes sofort Bleiweiß, welches beim Niedergehen des Kastens durch die Bleilauge abgewaschen wird, wodurch zu gleicher Zeit das Blei wiederum mit basischer Bleiacetatlösung benetzt wird. Je nach der Stärke der Bleiacetatlauge und der Menge der zugeführten Kohlensäure lassen sich in jedem Kasten täglich 3 bis 5 Ztr. Bleiweiß fabrizieren.

Unter den Übelständen des Loogenverfahrens ist zu erwähnen der Mangel an einem richtigen Verhältnis zwischen der Größe der Bleistreifen und der Aufstapelungshöhe auf den Loogen, so daß die sich entwickelnden Dämpfe nicht gleichmäßig den Beschickungsraum durchstreichen können. Es ist bei dem Umsetzungsprozeß von Wichtigkeit, daß die Bleistreifen von solcher Größe sind und derart aufgestapelt werden, daß der Stapel seine Form beibehält, und daß er durch das Gewicht der Bleistreifen nicht zusammensinkt, bevor der ganze Einsatz vollständig umgesetzt ist. Zu diesem Zwecke müssen die Größenverhältnisse der Bleistreifen und die Stapelhöhe im richtigen Verhältnis zueinander stehen. Um gutes Bleiweiß zu erhalten, muß ferner die Zeitdauer, während welcher der Einsatz der Wirkung der Essigdämpfe, des Wasserdampfes und der atmosphärischen Luft ausgesetzt ist, eine sehr kurze sein im Vergleich zu derjenigen, während welcher der Einsatz der Wirkung von Kohlensäuregas ausgesetzt ist.

Um einen befriedigenden Verlauf des Prozesses und gleichmäßige Umsetzung des Einsatzes zu erzielen, wird der letztere nach dem D.R.-P. Nr. 80903 von Smith, bevor man ihn in die Umsetzungskammer bringt, zunächst mit einer basischen Bleimilch angefeuchtet und durch den so erhaltenen Überzug die Umsetzung befördert. Diese beschriebene basische Bleimilch kann stärkere oder schwächere Konzentration haben, je nachdem die Umsetzung an verschiedenen Stellen mit größerer oder geringerer Stärke vor sich geht. Die Einführung der Essigdämpfe und der basischen Bleimilch an einzelnen Stellen oder im ganzen, je nach dem jeweiligen Zustande des Einsatzes, wird auch während des Prozesses notwendig, wenn die Umsetzung teilweise stockt oder ganz aufhört. Bei Herstellung von Bleiweiß der gewöhnlichen Qualität aus metallischem Blei verwendet man für einen Stapel von etwa 75 mm Höhe Bleistreifen von etwa 2 bis 2,5 mm Breite und von ungefähr 1,8 mm Dicke. Diese schichtet man auf den Loogen in der Weise auf, daß genügende Zwischenräume für die Zersetzungs-

dämpfe zwischen den Bleistreifen des Stapels vorhanden sind. Die basische Bleimilch wird aus trockenem Bleiweiß gewonnen, das mit schwacher Essigsäure oder anderer passender Säure und nach Bedarf mit Wasser angerührt wird. Am besten taucht man die Streifen in die Bleimilch ein und läßt sie dann trocknen, ehe man sie in die Umsetzungskammer einbringt. Hierbei muß jedoch mit Sorgfalt verfahren werden, damit der ganze Einsatz gleichmäßig mit dem basischen Bleisalz in Form einer weißen Deckschicht überzogen wird. Nachdem die Loogen mit den so vorbereiteten Bleistreifen in der Umsetzungskammer übereinander gestellt sind, wird die Kammer geschlossen. In dieselbe wird nun durch verschließbare Öffnungen über jede der Loogen hinweg ein Strahl Säuredampf, Wasserdampf und Luft, im Mengenverhältnis nach der Art des Einsatzes bemessen, eingeführt. Nachdem der Einsatz einer derartigen Behandlung etwa während einer Stunde (je nach Aussehen desselben) unterzogen wurde, werden in die Umsetzungskammer kohlensäurehaltige Gase bzw. Herdgase aus einem Ofenschacht eingeführt. Man läßt diese Gase in regelmäßigen Zeitabschnitten, jeden Tag etwa eine Stunde lang, durch den Umsetzungsraum streichen. Demnächst unterwirft man den Einsatz der Wirkung der durch Aufspritzen zugeführten basischen Bleimilch und dann der Wirkung der Essigdämpfe, des Wasserdampfes und der Luft. Die hierbei benutzten sauren Dämpfe können Holzessig-, Salpetersäure- oder Salzsäuredämpfe sein, wobei sich deren Menge und Konzentration nach der Art des verwendeten Bleies richtet.

Gewöhnlich geht die Umsetzung in den verschiedenen Loogen ungleichmäßig vor sich. Um diesen Übelstand zu beseitigen, besichtigt man von Zeit zu Zeit den Einsatz durch an der Kammer angebrachte Fenster. Findet man, daß die Umsetzung unterbrochen oder nicht genügend schnell vor sich gegangen ist, so belebt man den Einsatz, wo dies nötig erscheint, durch Aufspritzen basischer Bleimilch, zweckmäßig mittels einer kleinen Spritze. Die sauren Dämpfe, den Wasserdampf und die Luft läßt man, wie oben beschrieben, entweder stellenweise oder durchweg einwirken, wobei man die Schnelligkeit der Umsetzung an den verschiedenen Teilen des Einsatzes berücksichtigt. Man läßt mehr Essigdämpfe, Wasserdampf und Luft und basische Milch auf diejenigen Teile des Einsatzes einwirken, bei welchen die umsetzende Wirkung aufgehört hat oder nicht genügend vor sich gegangen ist. Finden sich Anzeichen grober Kristallansätze in einigen Teilen des Einsatzes, so stellt man die Anwendung der Essigdämpfe, des Wasserdampfes und der Luft und der basischen Milch ein, oder man benutzt eine sehr schwache basische Milch für diese Teile, bis die Umsetzung infolge fortgesetzter Wirkung des Kohlensäuregases wieder gleichmäßig vor sich geht. Diejenigen Teile des Einsatzes, welche man zu trocken findet, müssen häufiger mit Essigdämpfen, die mit mehr Dampf und weniger Luft vermischt sind, behandelt werden. Falls die Umsetzung der betreffenden Teile stocken sollte, hat man

mehr basische Milch zuzuführen. Diejenigen Teile, die zu feucht erscheinen, behandelt man mit weniger und schwächeren Essigdämpfen und weniger Wasserdampf und mehr Luft, oder es muß eine sehr schwache basische Milch im geeigneten Zeitpunkte zugeführt werden. Findet man, daß sich die bereits umgesetzten Partikel auflösen, so vermindert man die Menge der basischen Milch oder unterbricht die Anwendung derselben eine Zeitlang. Wenn der Einsatz plötzlich Hydratwasser ausscheidet, so kann die Luftzuführung verstärkt werden, indem man den Beschickungsraum eine Zeitlang offen läßt. Die Zuführung von basischer Milch zum Einsatz in bestimmten Zeiträumen entweder stellenweise oder durchweg und die Änderung der Konzentration je nach dem Zustande des Einsatzes ist wesentlich für den befriedigenden Verlauf des Prozesses, weil die einmal zugeführte basische Milch sich manchmal zersetzt.

Die Umsetzung des Bleies nimmt nach vorliegendem Verfahren gewöhnlich 9 bis 13 Wochen in Anspruch. Ehe man metallisches Blei der vorbeschriebenen Behandlung unterzieht, nimmt man eine Probe dieses Bleies und bestimmt die erforderliche Stärke und die Verhältnisse der Umsetzungsmittel, sowie die Zeitdauer, während welcher diese Mittel angewendet werden dürfen. Ferner bestimmt man die Zeiträume, welche zwischen der Anwendung der sauren oder Essigdämpfe, des Wasserdampfes und der Luft und der basischen Milch liegen müssen, sowie die Konzentration der sauren Dämpfe und der basischen Milch.

Nach dem D. R.-P. Nr. 64 183 von Dahl wird das Blei in Streifen oder Blättern oder auch in „Federn" in einen Behälter gebracht und mit verdünnter Essigsäure übergossen oder besprengt. Sobald die Oberfläche der Streifen oder Blätter von der Säure genügend benetzt ist, wird heißes Wasser über das Blei gegossen, oder es wird kurze Zeit ein Dampfstrahl durch den Behälter geschickt. Dadurch wird die Säure erhitzt und die Einwirkung derselben beschleunigt. Der Behälter wird dann geöffnet und ein Strahl heißer Luft in denselben geleitet, damit das Blei so viel Sauerstoff als möglich aufnehmen kann. Hiermit wird so lange fortgefahren, bis die Oberfläche des Bleies vollständig mit Oxyd bedeckt ist und ein weißes Aussehen angenommen hat. Durch Übergießen von verdünnter Essigsäure wird dann das Blei abgewaschen und die gebildete Haut von basisch essigsaurem Blei aufgelöst. Hierbei wird auch das Blei selbst angegriffen, so daß neutral essigsaures Bleioxyd entsteht, welches mit dem basisch essigsauren Salz in Lösung geht. Wichtig ist, daß bei diesem Vorgange des Verfahrens möglichst verdünnte, etwa 5- bis 10 proz. Säure verwendet wird. Die in der beschriebenen Weise gewonnene Lösung oder Mischung von basisch und neutral essigsaurem Blei wird alsdann abgegossen. Das in dem Kessel zurückbleibende reine Blei wird nunmehr von neuem dem heißen Luftstrome ausgesetzt, da genügend Säure auf der Oberfläche des Bleies zurückgeblieben ist, damit dieses durch die Luft in Oxyd verwandelt

werden kann. Das Verfahren wird so lange fortgesetzt, bis das Blei vollständig in das essigsaure Salz umgewandelt und in die Lösung übergeführt ist. Der beschriebene Teil des Verfahrens kann ununterbrochen stattfinden, indem neues Blei von oben zugeführt wird, sobald das untere verbraucht ist, und nachdem das Verfahren einmal im Gange ist, wird nach Bedarf von Zeit zu Zeit etwas frische Säure hinzugegeben. Sobald die gemischte Salzlösung die genügende Salzmenge enthält, wird sie in einen Klärbehälter gebracht, worin sich die etwa vorhandenen Unreinigkeiten absetzen. Die klare Lösung wird dann in einen Niederschlagsbehälter abgeleitet und darin lebhaft umgerührt, während ein entsprechendes kohlensaures Alkalisalz zugesetzt wird. Hierzu wird vorzugsweise wasserfreies kohlensaures Natron in fester Form angewendet. Von demselben wird so viel zugesetzt, als notwendig ist, um die essigsauren Salze vollständig zu zersetzen und das Blei als basisch kohlensaures Bleioxyd niederzuschlagen. Der Niederschlag wird alsdann von der Flüssigkeit getrennt und sorgfältig mit Wasser ausgewaschen, um etwa darin zurückgebliebene freie Alkalien zu entfernen. Das auf diese Weise erhaltene basisch kohlensaure Bleioxyd wird nun in der gewöhnlichen Weise weiter behandelt und zum Gebrauch geeignet gemacht.

Anstatt das Blei mit Essigsäure zu besprengen, nachdem es in den Behälter gebracht ist, kann man dasselbe bei Herstellung von Federn in einen Behälter laufen lassen, der anstatt mit Wasser mit verdünnter Säure gefüllt ist; die so behandelten Federn werden dann in den Behälter gebracht und dem heißen Luftstrome sofort ohne vorherige Anwendung von heißem Wasser ausgesetzt. Man kann die Essigsäure auch unverdünnt in den Behälter bringen, sie verdünnen und mit allen Teilen der Oberfläche des Bleies in Berührung bringen, indem darauf heißes Wasser oder Dampf zugeleitet wird, wodurch somit gleichzeitig die Säure in gehöriger Weise verdünnt wird und eine Erhitzung und dadurch Beschleunigung des Verfahrens stattfindet. Der Erfinder gibt der Anwendung heißer Luft zur Oxydation des Bleies den Vorzug, weil dadurch der Vorgang wesentlich beschleunigt wird; aus demselben Grunde wird auch ein möglichst heftiger Luftstrom angewendet, anstatt das Blei einfach der Luft auszusetzen.

Das nach dem beschriebenen Verfahren gewonnene Bleiweiß soll unkristallinisch, von schöner weißer Farbe, locker und so leicht zerreiblich sein, daß es sich zwischen den Fingern in ein feines Pulver verwandeln läßt; es setzt sich in Leinöl ab, ist ohne Rückstand in Essigsäure löslich, aus welcher Lösung es sich durch Oxalsäure in gleicher Weise wie das beste bisher erzeugte Bleiweiß fällen läßt, und erweist sich frei von allen fremden Beimengungen. Läßt man das Bleiweiß in Leinöl sich setzen und verdünnt es später mit Terpentin, so steht es lange Zeit darin, ohne sich abzusetzen, was besonders für die Herstellung gemischter Farben von großer Wichtigkeit ist. Bei Herstellung von Chromgelb

und Chromgrün nach dem deutschen Verfahren erzeugt dieses Bleiweiß besonders schöne Töne, was auch bei der Herstellung von künstlichem Zinnober der Fall ist, wobei es bei Mischung mit Mineralorange als Grundlage, nach und nach mit Bleieosinat gefüllt, ein besonders helles Rot ergibt, welches bisher nur mittels Zinkoxyds erhalten werden konnte.

3. Französische Bleiweißfabrikation.

Diese Fabrikationsweise wurde, wie schon ihr Name angibt, von Thénard in Clichy bei Paris zuerst im Großen ausgeführt; sie beruht darauf, daß neutrales essigsaures Bleioxyd oder Bleizucker in seiner wässerigen Lösung noch viel Bleioxyd aufzunehmen vermag, und daß dieses Bleioxyd dann durch Kohlensäure aus der Lösung als kohlensaures Bleioxyd oder reines Bleiweiß gefällt wird. Sämtliche Prozesse sind auch im Kleinen recht gut auszuführen. Das Produkt von dieser Fabrikationsweise ist das schönste Bleiweiß, was man erhalten kann, dennoch ist es nicht beliebt; wir werden den Grund davon später genauer erörtern. Auf seine blendend weiße Farbe hat die Reinheit des anzuwendenden Bleies oder der Bleiglätte keinen Einfluß, da die Kohlensäure unter denselben Verhältnissen nur das Bleioxyd fällt, und dieses ist einer der Vorteile dieser Fabrikationsweise.

Die Fabrikation nach dieser Methode zerfällt in zwei Hauptoperationen, die getrennt vorgenommen werden, nämlich in die Arbeiten, wodurch man sich a) die Lösung des Bleioxyds in essigsaurem Bleioxyd oder die basisch essigsaure Bleioxydlösung herstellt, und b) in der Fällung dieses Bleioxyds durch Kohlensäure und in der Erzeugung der letzteren.

a) Darstellung der Lösung von basisch-essigsaurem Bleioxyd.

Man schlägt dazu hauptsächlich zweierlei Wege ein, je nachdem man es vorteilhaft findet, Bleiglätte oder Blei zu verarbeiten, wobei das Preisverhältnis zwischen diesen beiden Materialien in Berücksichtigung des Gehaltes der Glätte an metallischem Blei am meisten entscheidend sein wird.

Zur Auflösung verwendet man entweder Essig, welcher rein von fremden organischen Stoffen sein muß, destillierten Essig, oder man verwendet geradezu reinen kristallisierten Bleizucker, der in Wasser gelöst wird. Die Auflösung führt man bei Anwendung von Glätte am besten so aus, daß man in großen kupfernen Pfannen, welche mit Dampf geheizt werden, der jedoch nicht in die Flüssigkeit zu strömen braucht, aber auch einströmen kann, oder in großen hölzernen Ständen, in welchen dann die Erwärmung jedenfalls nur durch einströmenden Dampf erfolgt, entweder Essig oder Bleizuckerlösung erhitzt und nach und nach so viel feingemahlene Glätte, als sich auflösen will, oder auch einen Überschuß davon hinzufügt. Wenn die Glätte feingemahlen und frisch, die

Flüssigkeit beinahe kochend ist, so geht die Auflösung rasch vor sich und die Aräometergrade der Flüssigkeit steigen bis zu einer gewissen Höhe, worauf, wenn genug Bleiglätte vorhanden, sich ein basisches Salz abscheidet, und die Aräometergrade wieder fallen. Diesen Punkt sucht man zu vermeiden und tritt er ein, so bringt man das etwa abgeschiedene basische Salz durch ferneren Essig- oder Bleizuckerzusatz wieder in Lösung, anderenfalls würde man Laugen erhalten, die weniger bleihaltig sind.

Wenn die Flüssigkeit hinlänglich mit Bleioxyd gesättigt worden ist, so bleibt sie einige Stunden zum Abklären stehen, worauf sie zur Niederschlagung abgezapft werden kann, während dann dieselben Gefäße wieder mit frischem Essig oder Bleizuckerlösung und Glätte beschickt werden.

Soll die basisch essigsaure Bleioxydlösung durch Zusatz von metallischem Blei hergestellt werden, so vereinfacht dies zwar die Einrichtung zu ihrer Darstellung, aber das dazu anzuwendende Blei muß in eine gewisse Form gebracht werden. Man benutzt die schon oben bei der holländischen Fabrikationsweise angegebene Bleischmelzvorrichtung, gießt aber das Blei statt in Rollen in Lamellen oder besser drahtartige Lamellen, indem man das schmelzende Blei durch einen Seihlöffel in kaltes Wasser fallen läßt, wodurch es diese Gestalt gewinnt.

Mehrere größere Bottiche, etwa von 1,55 m Höhe und 1,40 m Weite, die, wasserdicht, mit eisernen Reifen und mit einem Senkboden versehen sind, der etwa 15 bis 20 cm vom Boden der Bottiche auf zwei Holzunterlagen ruht, werden auf Holzgerüsten aufgestellt, so daß ihr Inhalt durch ein Zapfloch nahe am Boden abgelassen werden kann. Es ist bequem, wenn sämtliche etwa drei oder vier solcher Stände um einen hölzernen dichten, in die Erde gegrabenen Stand, der einen Sumpf bildet, herum angeordnet werden, so daß der Inhalt eines jeden in den letzteren abgelassen werden kann. Aus dem Sumpfe pumpt man den Inhalt vermittelst einer gewöhnlichen Pumpe, entweder zur weiteren Benutzung, oder wieder auf die Stände zurück.

Die sämtlichen Stände werden nun mit dem feinen Blei locker angefüllt, indem man das letztere auf die Senkböden der Stände schüttet. Dann wird auf dasselbe, wenn man mit Essig arbeitet, so viel destillierter Essig gegossen, bis das Blei damit bedeckt ist. Arbeitet man aber mit einer Bleizuckerlösung oder schon gebrauchten Bleilaugen, so verwendet man sie nach dem Anfüllen der Stände mit Blei statt des Essigs. Man läßt das erste Mal die Flüssigkeit auf frischem Blei höchstens eine halbe Stunde stehen und zapft sie nun in den Sumpf ab. Es hat dies vorzüglich nur den Zweck, das Blei naß zu machen. Sobald die Flüssigkeit abgelaufen ist, erhitzt sich der Bleidraht in kurzer Zeit so in den Ständen, daß heiße Wasserdämpfe aufsteigen, eine Folge der Oxydation des Bleies. Ist die Erhitzung bedeutend geworden, so pumpt man die abgelassene Flüssigkeit wieder auf das Blei zurück; sie löst nun, wofern sie nicht

gesättigt ist, das oxydierte Blei in einigen Stunden auf, worauf man sie wieder ablaufen läßt; es tritt dann dieselbe Erhitzung ein, und die Flüssigkeit wird so oft wieder aufgegeben, bis sie gesättigt ist, was man an der Gradzunahme an einem Aräometer recht gut beurteilen kann. Ist die Flüssigkeit gesättigt, d. h. zeigt sie etwa 17 bis 18° Bé, so kommt sie zur Verarbeitung. Auf den anderen Ständen erfahren das Blei und die Flüssigkeiten gleiche Behandlung. Man pumpt vom Sumpfe immer in den Stand, in welchem die Erhitzung am bedeutendsten ist. Die aufgelösten Quantitäten von Blei werden zeitweise durch frischen Bleidraht ersetzt; wenn aber die Erhitzung zu langsam eintritt, weil das erst eingelegte Blei sehr schwach, infolgedessen zusammengedrückt und dadurch der Luftdurchzug verhindert ist, so müssen die betreffenden Stände entleert werden. Man wäscht die Bleireste in reinem Wasser und benutzt sie in Ständen, welche frisch beschickt werden, zur obersten Lage. Der schwarze Schlamm, den man häufig hierbei vom Blei abwaschen kann, besteht meistens aus fein verteilter Kohle, etwas Schwefelblei und namentlich aus metallischem fein zerteiltem Silber. Man sammelt und trocknet ihn daher, um ihn an Silberhütten nach dem Silbergehalte zu verkaufen.

b) Niederschlagung des basisch machenden Bleioxyds aus den Lösungen von basisch-essigsaurem Bleioxyd vermittelst Kohlensäure.

Bei dieser Arbeit ist die Gewinnung der Kohlensäure von Bedeutung. Es gibt einige Mineralquellen, welche die Kohlensäure für eine Fabrikation jeder Größe als Gas ziemlich rein liefern, in ihrer Nähe wären solche Anlagen daher rentabel, und eine Fabrik am Rhein macht auch längst Anwendung davon. Steht die Kohlensäure so zu Gebote, daß sie unmittelbar aufgefangen werden kann und noch einem Drucke von 60 bis 90 cm Wasserhöhe Gleichgewicht hält oder ihn überwältigt, so leitet man das in einem Gasometer oder einer Glocke von Eisen oder Kupfer gefaßte Gas durch kupferne Röhren, wie nachher erwähnt werden wird, in die Bleilaugen direkt oder erst durch Eisenoxydhydrat, wenn es Schwefelwasserstoffgas enthält, und dann in die Bleilösung. Wenn eine solche Kohlensäurequelle nicht zur Disposition steht, so kommt man durch Verbrennung von Kohle am besten zu der nötigen Kohlensäure. Die letztere wird in diesem Falle durch eine hydraulische oder archimedische Schnecke aus dem die brennenden Kohlen enthaltenden Feuerraume gesogen, unter Wasser gepumpt und von da weiter geleitet nach dem Orte, wo sie gebraucht wird, und wo sie unter einem gewissen Drucke ausströmt.

Bei Anwendung der durch Verbrennen von Kohle entstandenen Kohlensäure zur Niederschlagung müssen die Gefäße, in denen der Niederschlag erzeugt werden soll, in einem luftigen Raume aufgestellt werden, weil das kohlensaure Gas stets mit Kohlenoxydgas gemengt ist, das nicht absorbiert wird, also sich

in dem Raume verbreitet. Es wirkt dann auf die in demselben sich aufhaltenden Personen, wenn es sich in größerer Menge ansammelt, wie vom Kohlendampf bekannt ist, wenigstens betäubend, wenn auch nicht gleich tötend. Auch im Falle anders bereitete Kohlensäure angewendet wird, ist ein solches luftiges Lokal zweckmäßig. In demselben werden, je nach der Größe der Anstalt, eine Anzahl 1,88 bis 2,19 m breiter, etwa 0,63 bis 0,78 m hoher Stände aufgestellt, am besten einige Fuß hoch; diese Stände, welche man, damit sie stets dicht halten, am besten inwendig und auswendig mit einem Bleiweißölanstrich und mit eisernen Reifen versieht, werden mit einem sehr dicht schließenden Deckel versehen, der auf einem an dem oberen Rande des Standes eingefügten Falze ruht. An der einen Seite des Standes geht eine knieförmig gebogene Kupferröhre von 5,2 cm Durchmesser dicht über dem Boden in den Stand hinein, und verlängert sich darin zu einer kreisrunden Fortsetzung von 1,25 bis 1,88 m Länge. Diese Fortsetzung ist mit ganz kleinen Löchern, etwa von der Größe eines Stecknadelknopfes, durchschlagen. Außerdem befinden sich an dem Stande Krane zum Ablassen der Flüssigkeit in verschiedener Höhe, und nahe am oberen Rande eine in sie tretende kupferne Röhre von 5,2 cm Durchmesser, welche durch eine Öffnung, Wand oder Fenster ins Freie oder auch in einen Schornstein fortgeführt wird.

In solche Stände wird die Flüssigkeit etwa 0,31 bis 0,47 m hoch gefüllt. Das knieförmige Rohr steht mit derjenigen Vorrichtung in Verbindung, welche die Kohlensäure unter dem nötigen Drucke liefert. In der Kommunikationsröhre befinden sich luftdichte Krane; man öffnet dann, wenn die Kohlensäure zuströmen soll, den betreffenden Kran, worauf sie durch die kreisförmige Verlängerung des Rohres, in kleine Bläschen verteilt, am Boden des Standes in die Lauge tritt und durch dieselbe aufsteigt, wobei sie kohlensaures Bleioxyd fällt. Das nicht absorbierte Gas entweicht, auf der Oberfläche der Lauge angekommen, durch das Abzugsrohr, da der Deckel des Standes mit Öltonkitt wohl verkittet wird, so daß kein anderer Ausweg bleibt; das entweichende Gas enthält jetzt nur noch wenig Kohlensäure; es ist mehr ein Gemenge von atmosphärischer Luft, Stickgas und Kohlenoxydgas, wenn Kohlensäure, durch Verbrennen von Kohle erzeugt, angewendet worden ist. Zuweilen ist die Dichtung des Standes nicht gut gelungen, dann entweicht auch solches Gas in das Lokal, weswegen man eben für dessen Lüftung zu sorgen hat.

Durch die stetige Zuströmung von Kohlensäure wird nach und nach alles Bleioxyd, das die Lauge basisch machte, als kohlensaures Bleioxyd niedergeschlagen. Wenn dieser Fall eingetreten ist, so wäre eine weitere Zuleitung von Kohlensäure unnütz. Man sorgt daher durch die Untersuchung dafür, daß dies nicht geschieht. Zu diesem Behufe zapft man alle 2 bis 3 Stunden, später in kürzerer Zeit, durch einen der Ablaßkrane etwas von der milchigen Flüssig-

keit ab, läßt sie in einem kleinen Glase absitzen und legt ein Stück blaues Lackmuspapier hinein. Beginnt solches gerötet zu werden, oder wird es deutlich und bleibend gerötet, so stellt man den Zuleitungskran ab, öffnet denselben nun für einen anderen beschickten Stand und verfährt dort ebenso. In dem ersten Stand aber, in welchem die Niederschlagung beendigt ist, läßt man die Flüssigkeit sich klären, was in 8 bis 12 Stunden vor sich geht, und läßt nun die über dem Niederschlage stehende klare Lauge in den Sumpf zurücklaufen, woher sie gekommen ist, um sie dort wieder als ungesättigte Lauge auf Blei zu pumpen und zu sättigen. Nach dem Abzapfen dieser Lauge füllt man auf das Bleiweiß, das zurückbleibt, wieder gesättigte Lauge, leitet nachher in dieselbe ebenso Kohlensäure wie vorhin und verfährt noch mehrere Male so, bis ein erheblicher Bodensatz, 16 bis 30 cm hoch, von Bleiweiß entstanden ist. So verfährt man auch in den übrigen Ständen, indem man immer wieder neue gesättigte Laugen hineinbringt und die sauren, vom basischen Bleioxyd befreiten, wieder wie anfangs zur Bildung basischer Laugen benutzt. Man sieht wohl leicht ein, daß in sämtliche dieser Arbeiten eine schöne Regelmäßigkeit ohne Schwierigkeit zu bringen ist. Durch geschickte Anlage der Pumpe im Sumpfe sowie der Stände, in welchen gefällt wird, kann man alles Tragen der Laugen vermeiden und einen ziemlich großen Betrieb durch einen einzigen Mann besorgen lassen, der auch die Verbrennung der Kohle, d. h. ihr Nachlegen, im Verbrennungsraume leiten kann, vermittelst deren man nebenbei so viel Wärme hervorbringt, daß sie zum Trocknen fast allen Bleiweißes, das hier erzeugt wird, hinreicht.

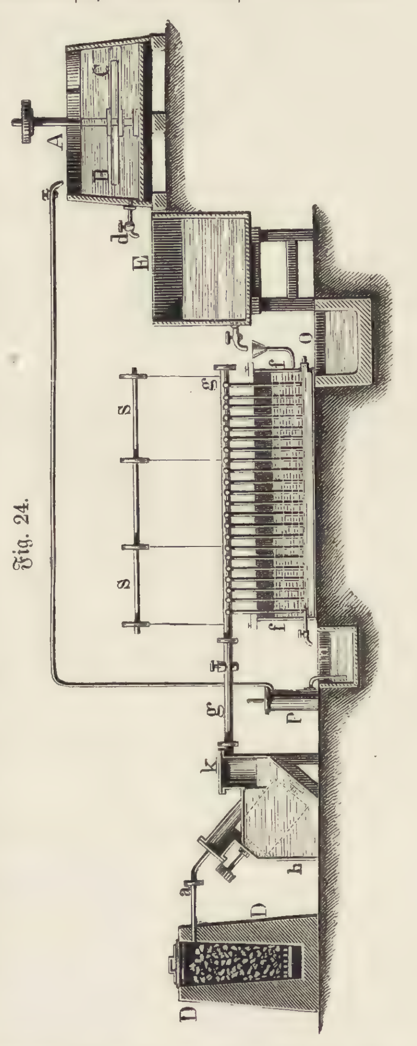


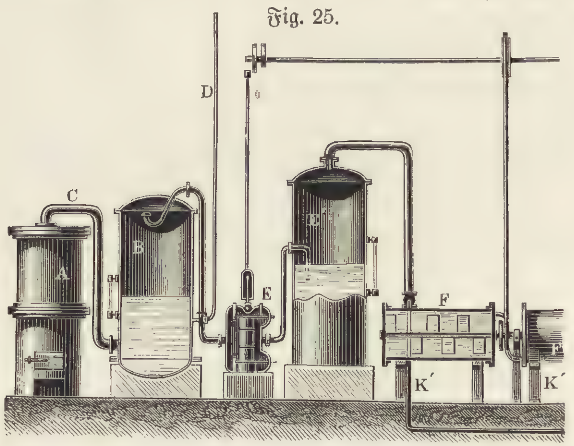
Fig. 24.

Zur Ausführung der französischen Bleiweißfabrikation sind ziemlich kom-

plizierte maschinelle Vorrichtungen notwendig, auf die hier näher eingegangen sei.

Das ältere Verfahren von Clichy wird in folgender Weise ausgeführt (Fig. 24). Durch den Deckel des Reservoirs *f*, das etwa 9000 Liter faßt, geht eine große Anzahl (etwa 800) Röhren, welche 330 mm tief in die Flüssigkeit eintauchen und zur Zuleitung von Kohlensäure dienen. Die letztere wird in dem Ofen *D* aus dem Kalkstein entwickelt und in einen Wasserbehälter geleitet, durch den sie vermittelst einer Schraube hindurchgedrückt wird und auf diese Weise unter einem gewissen Druck in den Ausfällbottich hineintritt. Die Kohlensäure wird so lange zugeleitet, bis das spezifische Gewicht der Mutterlauge von 18° Bé auf etwa 5° Bé gesunken ist; man läßt absitzen und zieht die klare Lauge in den Bottich *m*, von wo dieselbe mittels einer Pumpe in den Bottich *A*

Fig. 25.



geschafft wird, um hier von neuem mit Bleiglätte behandelt zu werden. Das Bleiweiß kommt in das Reservoir *O*, wo es sich vollständig absetzt, und wird dann gewaschen usw.

Einen komplizierteren, aber besser arbeitenden Apparat stellen die Fig. 25, 26, und 27 dar. Derselbe, von Ozouf in St. Denis bei Paris konstruiert, ermöglicht die Anwendung von reiner Kohlensäure und stellt ein dem holländischen ähnliches Bleiweiß von der Zusammensetzung 85,4 Proz. PbO, 12,6 Proz. CO_2 und 2 Proz. H_2O dar. Die Darstellung der reinen Kohlensäure ist darauf gegründet, daß dieses mit anderen Gasen gemischte Gas von einer Lösung von kohlensaurem Natrium unter Bildung von Bicarbonat aufgenommen und dann durch Erhitzen des letzteren in reinem Zustande wieder in Freiheit gesetzt wird. Die im Ofen *A* entwickelten Gase werden mittels der Luftpumpe *E* in den Kühler *B* übergeführt, welcher durch das Rohr *D* kontinuierlich mit kaltem Wasser gespeist wird. In den Behälter *E'* eingepreßt,

setzen die Gase die mitgerissene Feuchtigkeit ab und treten dann in drei liegende, eine kalte Sodalösung von 9° Bé enthaltende Zylinder F aus Schwarzblech

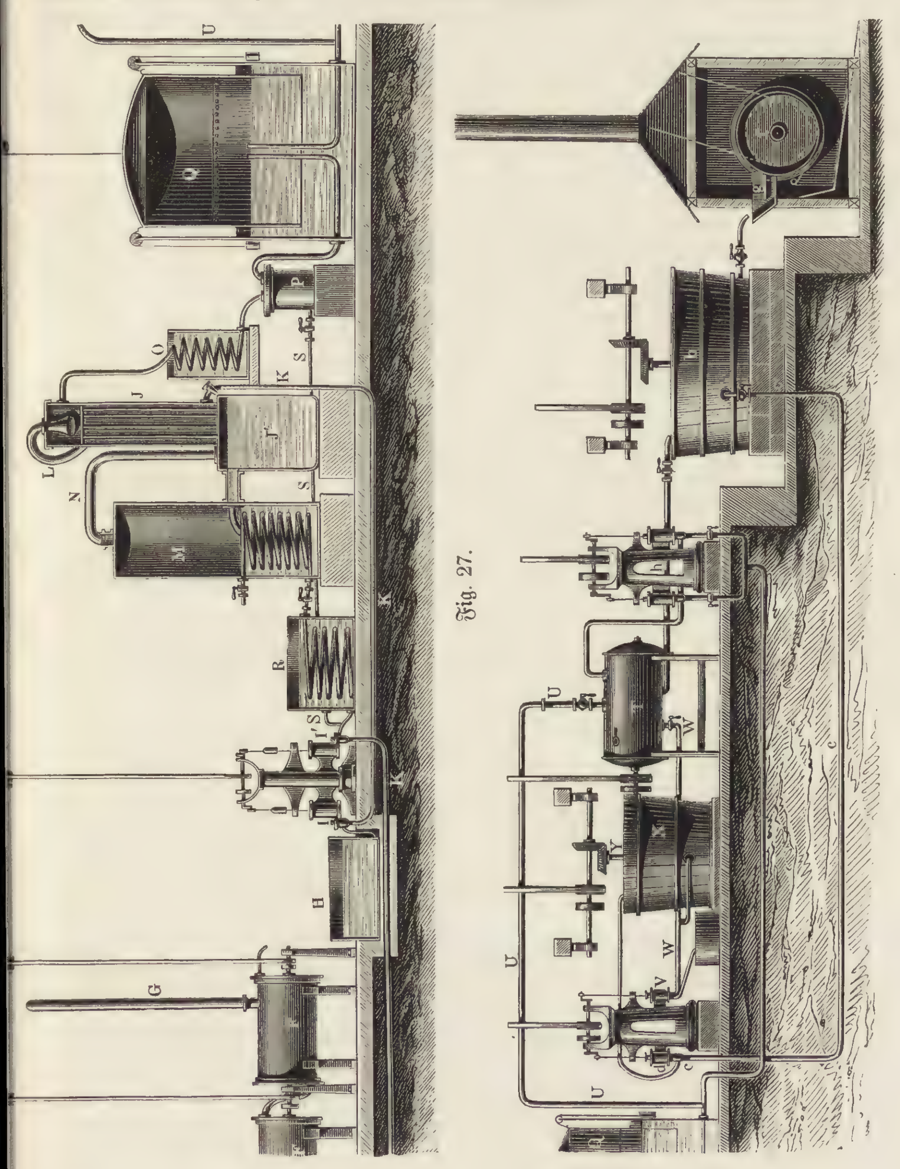


Fig. 27.

und mit Rührvorrichtungen versehen ein. Die nicht absorbierten Gase entweichen durch das Rohr G (Fig. 26) ins Freie, während die erhaltene Bi=

carbonatlösung in den hölzernen Bottich *H* gelangt. Die Pumpe *I* einer Zwillingspumpe *II'*, deren Zylinder abwechselnd funktionieren, saugt die Bicarbonatlösung aus dem Behälter *H* an und drückt sie durch das Rohr *K* in den Röhrenzylinder *J*, der auf einem Zylinder von größerem Durchmesser *J'* steht, durch vertikale Röhren nur damit kommunizierend. Die Bicarbonatlösung steigt zwischen den Röhren in *J* auf, tritt in die Röhre *L* ein, tröpfelt als feiner Regen durch deren brausenförmiges Mundstück aus, gelangt durch die stehenden Röhren in *J'*, von hier in den Rezipienten *M* und wird hier behufs Abgabe der Kohlensäure durch den in einem Schlangenrohr zirkulierenden Wasserdampf auf 100° erhitzt. Die wiedergewonnene Lösung von einfach kohlensaurem Natrium wird in dem mit Schlangenkühler versehenen Bottich *R* abgekühlt und, mittels Pumpe *I'* angesaugt, durch das Rohr *K* den Zylindern *F* wieder zugeführt. Die aus dem Rezipienten *M* durch das Rohr *N* entweichende Kohlensäure gelangt, mit Wasserdampf gemischt, in den Zylinder *J'* und wird beim Aufsteigen in den Röhren des Zylinders *J* durch die herabtröpfelnde Bicarbonatlösung abgekühlt, was noch vollständiger in dem Schlangenkühler *O* geschieht. Das Gemisch der abgekühlten Kohlensäure nebst kondensiertem Wasser wird von der Vorlage *P* aufgenommen, aus welcher die Kohlensäure in den Gasometer *Q* entweicht. Das Verbindungsrohr *S* zwischen *P* und dem Saugrohr der Pumpe *I'* hat den Zweck, der Sodalösung das verdampfte Wasser wieder zuzuführen, um sie stets auf gleicher Konzentration zu erhalten.

Die Bildung von Bleiweiß geht in folgender Weise vor sich. Die Kohlensäure gelangt durch das Rohr *U* (Fig. 27) in einen mit basisch essigsaurer Bleilösung gefüllten Zylinder *T*, in dem ein Schaufelrührer rotiert. Die Bleilösung wird dem Zylinder *T* mittels der Pumpe *V* durch das Rohr *W* zugeführt. Die Absorption der Kohlensäure und somit der Gang der Operation läßt sich durch Beobachtung einer Skala verfolgen. Nach der Ausfällung des Bleiweißes wird der Inhalt des Zylinders *T* in die Holzbütte *b* entlassen, in welcher mehrere Rechen an einer stehenden Welle aus verkupfertem Eisen das Umrühren besorgen. Nach dem Absitzenlassen von Bleiweiß wird die darüber stehende Lösung von neutralem Bleiacetat durch das Rohr *c* mittels der Pumpe *d* angesaugt und dem mit wasserdichtem Zeug ausgekleideten Bottich *X* zugeführt, wo das Kochen mit Bleiglätte unter ständigem Umrühren stattfindet. Die so hergestellte Lösung von basisch essigsaurem Blei wird dann durch das Rohr *W* mittels Pumpe *V* dem Zylinder *T* zugeführt. In dem Bottich *b* wird das Bleiweiß einmal mit Wasser ausgewaschen, welches vorher durch etwas essigsaures Blei gereinigt worden ist, dann in einen anderen, mit Rechen versehenen Bottich abgelassen, wo es mehrere Male ausgewaschen wird. Das letzte Waschwasser wird mit Soda versetzt, bis eine geringe Menge des dekantierten Bleiweißes mit einem Tropfen Jodkalium keine Färbung mehr hervorruft. Dadurch

wird erzielt, daß die zu entlassenden Waschwässer bleifrei werden. Der Bleiweißschlamm fließt in den Rumpf *g* und wird dem inwendig mit Leuchtgas erhitzten Zylinder *f* zugeführt, der denselben trocknet und von dem das Bleiweiß durch ein Messer abgeschabt wird.

Die Befreiung des Bleiweißes von der anhängenden Bleilauge muß möglichst vollständig geschehen. Eine sorgfältige Ausführung dieser Abwässerung ist sehr wichtig, weil durch die letztere der Essigverbrauch bei der vorliegenden Fabrikationsmethode bedingt wird. Denn bei einer vollständigen Ablaugung des Bleiweißes reduziert sich der gesamte Essigverlust der Fabrikation auf die bei der Arbeit verschleuderte Menge, welche bei einer guten Einrichtung nicht erheblich ist. Geschieht das Ablaugen aber unvollständig, so kann der verbrauchte Essig oder Bleizucker schon einige Summen jährlich ausmachen, was auch am gewöhnlichsten der Fall ist.

Zum Auswässern und Ablaugen kann man mit Vorteil die beschriebenen Filtrierstände mit ausgeschlagener Leinwand anwenden, in welche man den Bleiweißbrei schöpft. Es tropft dann zuerst die anhängende Lauge nach und nach ab, und wenn der Brei eine Konsistenz erlangt hat, welche jedes weitere Ablaufen unmöglich macht, so nimmt man ihn entweder unter die Presse, um noch Lauge auszupressen und führt hierauf die nachfolgende Arbeit aus, oder man führt die letztere ohne vorhergehendes Pressen aus. Man zerrührt nämlich den dicken Teig mit seinem gleichen Volumen Wasser, bringt ihn nachher wieder in die Filter und wiederholt dieses einige Male. Was nun abtropft, sind verdünnte Laugen. Die stärkeren kann man mit denjenigen Flüssigkeiten vermischen, mit welchen die basischen Bleilösungen hergestellt werden; die schwächeren aber benutzt man zum ersten Auswaschen, statt des Wassers, bei neuem auszuwaschendem Bleiweiß. Wenn das Bleiweiß endlich ausgewaschen und abgetropft ist, so wird es, wie anderes Bleiweiß, getrocknet und in allen übrigen Beziehungen ebenso behandelt.

Man hat sich häufig Mühe gegeben, diesem Bleiweiß das äußere Ansehen und Verhalten des Kremserweißes zu geben, namentlich dessen Härte, allein dies scheint bisher nicht gelungen zu sein. Es kommt zwar im Handel ebenfalls in viereckigen, dem Kremserweiß gleich verpackten Stücken vor, allein man erkennt es sogleich an seiner bedeutend geringeren Schwere, dann ist es auch leichter zerbrechlich und pulverisierbar; das Kremserweiß dagegen ist sehr hart und spröde. Der größte Teil des auf vorangegebene Weise hergestellten Bleiweißes wird jedoch als Pulver, in Fässer verpackt, verkauft.

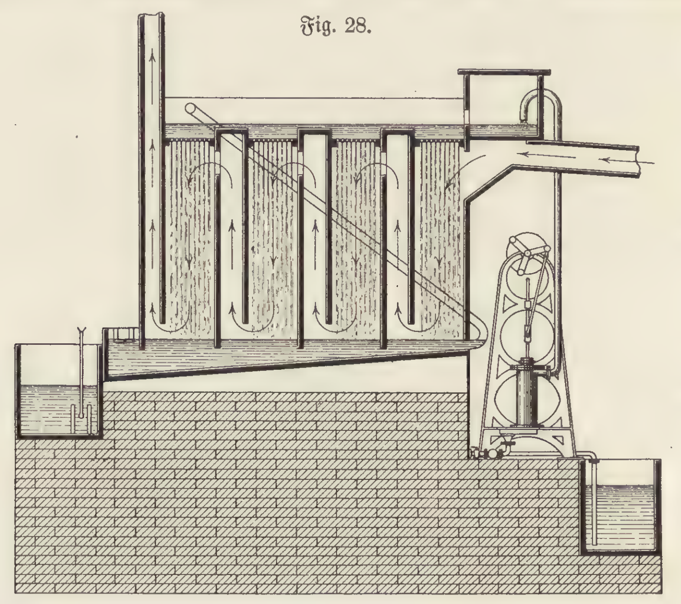
Nach der Art, wie dieses Bleiweiß gewonnen wird, ist es wahrscheinlich neutrales kohlensaures Bleioxyd, ohne allen Gehalt von Bleioxydhydrat, welches in anderen Bleiweißsorten enthalten ist, daher kommen wohl seine abweichenden äußeren Eigenschaften. Man hat Grund anzunehmen, daß, wenn es mit einer

hinreichenden Menge reiner Lösung von basisch essigsaurem Bleioxyd gekocht würde, es aus dieser Lösung das Bleioxyd aufnehmen und sich in ebensolches Bleiweiß verwandeln würde, wie das Kremserweiß ist.

Auch dieses Bleiweiß kann, wie das holländische, mit Schwerspat versetzt werden. Es geschieht dies dann durch Aufrühren im Wasser, ehe es getrocknet wird, und Zusetzen des auf nassem Wege höchst fein gemahlenen Schwerspates, gehöriges Vermischen damit durch Umrühren, worauf seine weitere Verarbeitung wie gewöhnlich erfolgt.

Es sind im Laufe der Zeit vielfache Vorschläge gemacht worden, um das französische Bleiweißverfahren zu vervollkommnen; einige davon sind in die Technik übergegangen, die meisten jedoch nie über Laboratoriumsversuche hinausgegangen. Nichtsdestoweniger seien die wichtigsten dieser Verfahren angeführt.

Fig. 28.

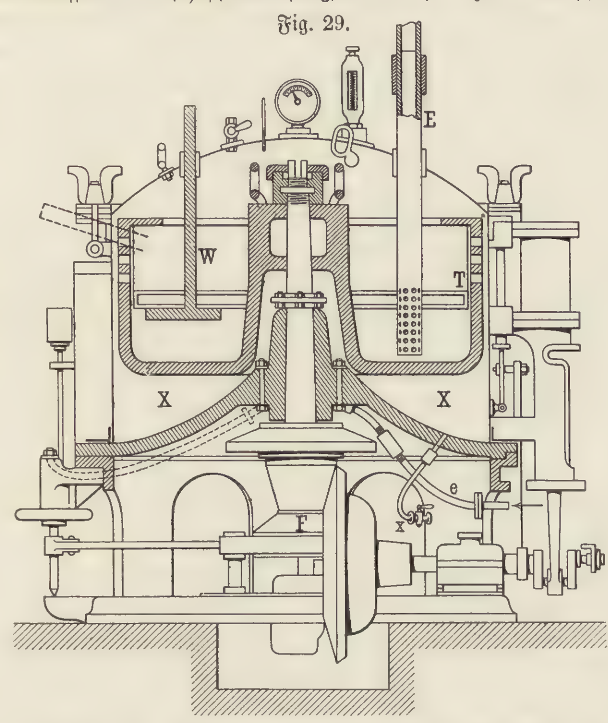


Der Apparat von Cory besteht aus einer durch Scheidewände in mehrere Abteilungen geteilten Kammer (Fig. 28). Die Scheidewände besitzen abwechselnd oben und unten Öffnungen, durch welche die Kohlensäure einströmt und so gezwungen wird, die ganze Kammer zu durchstreichen. Die basische Bleiacetatlösung fällt von der Decke der Kammer in Form eines feinen Regens herab und wird in dieser Verteilung durch die Kohlensäure gesättigt. Auf dem geneigten Boden der Kammer läuft das Bleiweiß in einen Sammelbottich, wo es sich absetzt.

Eine bemerkenswerte Sättigungsvorrichtung ist von Labois konstruiert worden. Derselbe verwendet eine Zentrifuge (Fig. 29), in deren

Trommel die Bleiacetatlösung eingeleitet wird. Nachdem die Zentrifuge durch den Deckel geschlossen worden ist, wird Kohlensäure durch das Rohr *E* zugeführt. Bei der Rotation hält ein Widerstand *W* die Oberfläche der Flüssigkeit von dem ausgeschiedenen Bleiweiß frei. Die Lösung steigt an den Wänden empor, durchdringt das Filtertuch *T* und gelangt in den äußeren Raum *X*, von wo sie wieder in den inneren Korb zurückgebracht werden kann. Der Hahn *x* dient zum Ablassen der erschöpften Lösung, das Rohr *e* zum Dampfeinlaß.

Fig. 29.



Die D. R.-P. Nr. 71 120 und Nr. 72 888 von Waller und Sniffin befassen sich mit der Darstellung von Bleiweiß unmittelbar aus Bleicarbonat enthaltenden Erzen (s. auch D. R.-P. Nr. 74 132).

Die Lösung, welche aus den Erzen durch Kochen mit Essigsäure oder mit neutrales Bleiacetat enthaltendem Wasser erhalten wird, wird gleichzeitig mit unter Druck stehender Kohlensäure und mit durch Kohlensäure gesättigtem Wasser behandelt. Durch Anwendung von Kohlensäure unter Druck in dem Ausfällungskessel wird die Notwendigkeit der starken Verdünnung vermieden. Es ist deshalb nicht nötig, die Bleiacetatlösung, aus welcher das Hydrocarbonat ausgefällt wurde, so stark einzudampfen. Die Ausführung des Verfahrens geschieht in folgender Weise. Es wird zunächst eine Lösung von basischem Blei-

acetat erzeugt und dieselbe alsdann mit Wasser gemischt, das mit Kohlensäure gesättigt ist. Alsdann wird in dieses Gemisch Kohlensäure in Gasform unter Druck geleitet und gleichzeitig wird das Gemisch so in Bewegung erhalten, daß die nötige Menge Gas aufgenommen werden kann; das Blei fällt in diesem Falle in Form von Bleihydrocarbonat aus. Es hat sich gezeigt, daß ein Druck von 0,55 bis 0,70 kg pro Quadratcentimeter in dem geschlossenen Niederschlagkessel für den angegebenen Zweck ausreichend ist; die Erfindung soll indessen auf diese Druckgrenzen nicht beschränkt werden. Es wird auch bei gewöhnlichem Atmosphärendruck in einem offenen Kessel unter sonstiger Beobachtung der angeführten Bedingungen ein Niederschlag von derselben Beschaffenheit erhalten, nur hängt in diesem Falle die Menge des ausgefällten Bleihydrocarbonats wesentlich von dem Maße oder Grade der Verdünnung der Lösung des basischen Acetats ab, wenn im übrigen die anderen Bedingungen dieselben bleiben. Je größer nämlich bei gewöhnlichem Atmosphärendruck die Verdünnung ist, desto größer ist der Prozentsatz an Bleihydrocarbonat, welcher durch Kohlensäuregas ausgefällt werden kann. Wird dagegen Kohlensäure unter Druck angewendet, so kann die Verdünnung geringer sein, und es wird an Eindampfung gespart, um die Bleiacetatlösung auf denjenigen Konzentrationsgrad zu bringen, welcher für die Bereitung des basischen Bleiacetats geeignet ist, wie solches z. B. durch Kochen mit Bleiglätte oder einem anderen Blei enthaltenden Stoffe gewonnen wird. Die Neuerung ermöglicht demnach, das Maximum an ausgefälltem Hydrocarbonat mit dem Minimum an Verdünnung der Lösung zu erzielen.

Das Verfahren von Sanderson (D. R.-P. Nr. 97 107) bezweckt die Darstellung von Bleiweiß von hoher Dichte. Bekanntlich wird das Bleiweiß nach der holländischen Methode in der Weise hergestellt, daß man auf metallisches Blei feuchte Luft, welche Essigsäuredämpfe und Kohlensäure enthält, einwirken läßt; ein Produkt von gleicher chemischer Zusammensetzung läßt sich vorteilhafter und schneller durch Fällung eines geeigneten Bleisalzes mit Kohlensäure erreichen; jedoch hatten derartige Fällungsprodukte bisher eine zu geringe Dichte. Man hat gefunden, daß Proben, deren chemische Zusammensetzung gemäß der Analyse dieselbe ist, dennoch nicht dasselbe spezifische Gewicht zeigen, weil die Moleküle des einen Produktes dichter zusammen liegen als die des anderen. Nach dem Verfahren von Sanderson wird ein neues Fällungsprodukt erzielt, das bezüglich seiner Eigenschaften mit dem Produkt übereinstimmt, welches durch das längere und kostspieligere Oxydationsverfahren erhalten wird. Zur Ausführung wird in einem geeigneten Behälter eine bestimmte Menge basisches Bleiacetat in der Weise behandelt, daß man Kohlensäure aus einer geeigneten Quelle hindurchbläst, bis man einen Niederschlag von basischem Bleicarbonat erhält. Nach dem Absetzen des Niederschlages wird die helle normale Acetatlösung abgezogen und eine neue Ladung von basischem Bleiacetat in den Be-

hälter gebracht. Die neue Ladung wird mit dem bereits erhaltenen Niederschlag durch gründliches Aufrühren vermischt und darauf das Ganze in derselben Weise nochmals mit Kohlensäure behandelt. Diese Operation wird so oft als erforderlich wiederholt. Schließlich wird der Niederschlag abgelassen oder in Filterpressen oder Klärgefäße gepumpt, um ihn von den Mutterlaugen zu befreien. Darauf wird das Produkt in der üblichen Weise gewaschen und getrocknet. Das so erhaltene Produkt hat eine erheblich größere Dichte als das mittels einer einzigen Fällung erhaltene. Durch entsprechend oft wiederholte Operationen kann man diese Dichte zu dem jeweils gewünschten Grade steigern. Sobald der Lösung genügend Kohlensäure zugeführt ist, um aus dem basischen Acetat normales Bleiacetat zu bilden, wird der Gaszufluß abgesperrt. Der entstandene Niederschlag wird, um ein Festsetzen am Boden zu verhindern, zweckmäßig mittels eines Rührers in Bewegung erhalten. Anstatt die ganze Fällung in einem einzelnen Gefäße auszuführen, ist es für den fabrikmäßigen Betrieb vorteilhafter, den nach der ersten Operation erhaltenen Niederschlag oder einen Teil davon in einen zweiten Behälter abzuführen, welcher ebenfalls mit einem Rührer versehen ist. Dort wird eine zweite Ladung von basischem Acetat in der oben beschriebenen Weise zugeführt und die Operation so oft wiederholt, als es für die gewünschte Dichte und Zusammensetzung erforderlich ist. Das als Endprodukt auftretende normale Acetat wird verwendet, um in bekannter Weise basisches Acetat herzustellen, indem man das normale Salz wieder mit Bleioxyd sättigt.

Eine Fabrikationsmethode ausschließlich auf nassem Wege, d. h. mit Umgehung der gasförmigen Kohlensäure, ist von Nicolaus vorgeschlagen worden, der das durch doppelte Umsetzung eines neutralen Bleisalzes mit Alkalicarbonat erhaltene neutrale Bleicarbonat mit Ätznatron kocht und dadurch in basisches Bleicarbonat überführt.

In ähnlicher Weise verfährt Löwe (D. R.-P. Nr. 42307). Er löst zwecks Darstellung von einfach kohlensaurem Blei 50 Gewichtsteile neutrales essigsaures Blei (Bleizucker) oder 43,6 Gewichtsteile neutrales salpetersaures Blei (Bleisalpeter) in 250 bis 300 Gewichtsteilen Wasser und fügt der Lösung nach und nach 28 Gewichtsteile festes doppeltkohlensaures Natrium (entsprechend 26,4 Gewichtsteilen festem doppeltkohlensauren Kalium oder 21 Gewichtsteilen festem doppeltkohlensauren Ammonium) unter Umrühren hinzu, oder man setzt zu genannten Bleilösungen unter Vermischen eine Auflösung von 8 Gewichtsteilen wasserfreier Soda in 8 Gewichtsteilen Wasser (entsprechend 10 Gewichtsteilen Pottasche, gelöst in 10 Gewichtsteilen Wasser) und fügt darauf 9 bis 10 Gewichtsteile festes doppeltkohlensaures Natrium (entsprechend 12 Gewichtsteilen festem doppeltkohlensauren Kalium) hinzu. Nach Bildung des Niederschlages von einfach kohlensaurem Blei läßt man das Präzipitat sich absetzen und zieht

die über ihm stehende Flüssigkeit ab, rührt den Niederschlag mit etwa gleich viel Wasser auf, läßt wieder absetzen und zieht die zweite Flüssigkeit nochmals ab. Die abgezogene und gesammelte Flüssigkeitsmenge enthält bei Anwendung von Bleizucker essigsaures Natrium, bei Anwendung von Bleisalpeter salpetersaures Natrium (Chilisalpeter), welches durch Abdampfen als Nebenprodukt zu gewinnen ist. Das auf vorstehende Art dargestellte einfachkohlensaure Blei rührt man nochmals mit Wasser auf und reinigt es nach angegebener Weise, indem man die abgezogene Flüssigkeit jedoch fortlaufen läßt.

Die Darstellung basischer Bleisalzlösung als basisch essigsaures Blei und Umwandlung des einfachkohlensauren Bleies in basisch kohlensaures Blei erfolgt nach Löwe wie folgt. 25 Gewichtsteile Bleizucker löst man in einem verschließbaren Gefäße (Glasballon) in 125 bis 150 Gewichtsteilen Wasser und fügt der Lösung 15 Gewichtsteile feingeriebene gute Bleiglätte hinzu. Man läßt, unter zeitweisem Umschwenken, bei gewöhnlicher Temperatur 8 bis 10 Stunden stehen, in der Wärme noch kürzer, bis alle Bleiglätte gelöst, d. i. nur ein geringer weißer Rückstand am Boden sitzt. Man zieht die Flüssigkeit behutsam von dem Bodensatz ab und gibt sie unter Umrühren zu dem einfachkohlensauren Blei. Nach gutem Vermischen läßt man das auf diese Art gebildete Bleiweiß sich absetzen, zieht die geklärte Flüssigkeit nach einiger Zeit ab, preßt das Bleiweiß scharf unter der Presse aus, fängt die von diesem ablaufende Flüssigkeit auf und vereinigt dieselbe mit dem abgezogenen Anteil. Diese gesammelte Flüssigkeitsmenge enthält den regenerierten Bleizucker und dient, wieder mit 15 Gewichtsteilen Bleiglätte versetzt, zur Überführung neuer Mengen einfachkohlensauren Bleies in basisch kohlensaures Blei (Bleiweiß).

Die Zusammensetzung des nach vorstehender Angabe dargestellten Bleiweißes ergibt in 100 Teilen:

Bleioxyd . . .	= 86,185 Proz.	
Kohlensäure . .	= 11,270 „	} = 13,815 Glühverlust.
Wasser	= 2,545 „	
	100,000 Proz.	

Bei den bekannten Methoden zur Darstellung von Bleiweiß, bei welchen man die Mitwirkung gasförmiger Kohlensäure zur Erzeugung des Produktes in Anwendung bringt, wie bei dem Bogen- und Kammersystem, bei dem französischen Verfahren (Clichy), bei der englischen Methode nach Benson durch Einleiten von Kohlensäuregas in ein flüssiges Gemenge von Bleiglätte und Bleizucker usw., stellt sich häufig der Nachteil ein, daß das nach diesen Verfahren erzeugte Bleiweiß eine größere Menge einfachkohlensauren Bleies enthält und mehr ein wechselndes Gemisch von diesem letzteren mit basisch kohlensaurem Blei (Bleiweiß) ist, da der oft Wochen dauernde Prozeß der Bleiweißbildung

trotz aller aufgewendeten Sorgfalt sich nicht so genau regulieren läßt. Die Gegenwart des in solchem Bleiweiß vorkommenden einfachkohlensauren Bleies verursacht aber eine geringere Deckkraft des nach dem einen oder anderen Verfahren bereiteten Produktes und vermindert den Prozentgehalt des letzteren an Bleioxyd, der höher ist als 83,5 Proz. und niedriger als 86 Proz. Um ein nach genannten Methoden dargestelltes Bleiweiß (durch seinen Gehalt an einfachkohlensaurem Bleioxyd minder deckendes geringeres Produkt) in eine gute Ware mit einem Gehalt von 86 Proz. Bleioxyd überzuführen, wird nach Löwe (D. R.-P. Nr. 45 259) die Methode des D. R.-P. Nr. 42 307 (s. oben) angewendet.

Auf demselben Prinzip beruht das Verfahren von Condy, welches in größerem Maßstabe praktisch ausgeübt wurde. Man verdünnt Essigsäure vom spez. Gew. 1,045 mit dem fünffachen Volumen Wasser und löst darin so viel granuliertes Blei auf, daß man eine Bleiacetatlösung von spez. Gew. 1,2 erhält, welche man zur Trockne verdampft, wodurch ein basisches Bleiacetat entsteht. 137,5 kg dieses letzteren, 56 kg Bleiglätte und 15 Liter Wasser werden dann zu einem Teig zusammengeknetet. Statt basisches Bleiacetat herzustellen, kann man 92,5 kg normales Bleiacetat mit 115 kg Bleiglätte und 11 Liter Wasser vier bis fünf Stunden zusammenmahlen und 48 Stunden stehen lassen. Die Masse wird dann in dem 10fachen Gewicht Wasser aufgelöst und auf je 56 kg Bleiglätte 42 kg festes Natriumbicarbonat hinzugefügt. Das ausgefällte Bleiweiß soll sich durch eine gute Deckkraft auszeichnen.

Im nachstehenden werden einige Verfahren angegeben, bei denen die Lösung von basisch essigsaurem Blei nicht erst besonders dargestellt wird, sondern im Laufe der Fabrikation entsteht, und welche daher in ökonomischer Hinsicht einige Vorteile bieten. Diese Verfahren wenden Bleiglätte an und stellen gewissermaßen einen Übergang zu dem weiter unten zu besprechenden englischen Bleiweißverfahren dar.

Nach der Ansicht von Martin beruht die Ursache der geringen Deckkraft der meisten nach dem französischen Verfahren hergestellten Bleiweiße darauf, daß dasselbe infolge der allzu großen oder allzu geringen Menge Wasser, in dem das basische Bleiacetat gelöst ist, eine kristallinische Beschaffenheit annimmt. Wird nämlich zu viel Wasser zur Lösung genommen, so begünstigt dasselbe die Entstehung von basischem Salz, auf welches die Kohlensäure allzu energisch einwirkt und zur Bildung eines kristallinischen Niederschlages Anlaß gibt. Martin löst daher das normale Bleiacetat in nur $1^1/_2$ facher Menge Wasser und versetzt die Lösung mit entsprechender Menge von fein zerteiltem granulierten Blei und Bleiglätte. Nach gutem Durchmischen wird eine Stunde lang Kohlensäure eingeleitet. Ist die Glätte vollständig in Bleiweiß umgesetzt worden, so wird von neuem Bleiglätte eingerührt und dann Kohlensäure ein-

geleitet. Das Einmischen von Bleiglätte und Einleiten von Kohlensäure wird jede Stunde wiederholt, bis sich genügend Bleiweiß gebildet hat; die Temperatur der Flüssigkeit soll gleichmäßig auf 40° erhalten werden. Es muß hierbei darauf geachtet werden, daß kein Überschuß von Kohlensäure zugegen sei; ist dies der Fall, so wird das nicht erwünschte normale Bleicarbonat gebildet; die Flüssigkeit beginnt zu schäumen und dieser Schaum hüllt das Blei derart ein, daß die Luft zu demselben keinen Zutritt erhält und der Oxydationsprozeß aufgehalten wird. Das Bestreben soll indes darauf gerichtet werden, die basische Verbindung $2 PbCO_3, Pb(OH)_2$ zu erhalten, was dadurch kontrolliert werden kann, daß die Flüssigkeit basisch reagiert, d. h. das Kurkumapapier bräunt. Um den Überschuß von Bleioxydhydrat, der dadurch störend wirkt, daß er mit Ölen eine gelbgefärbte Bleiseife bildet, zu entfernen, wird der erhaltene Bleiweißschlamm mit Kohlensäure oder Essigsäure behandelt, bis derselbe Kurkumapapier nicht mehr bräunt; alsdann besitzt das Bleiweiß die Zusammensetzung $PbCO_3, Pb(OH)_2$.

Bei der Darstellungsmethode von Bleiweiß durch Einwirkung von Kohlensäure auf Bleioxyd in Gegenwart von Essigsäure oder deren Verbindungen ist es schwierig, ein Oxyd zu erhalten, aus welchem Bleiweiß von rein weißer Farbe dargestellt werden kann. Der Grund dieser Schwierigkeit scheint im wesentlichen darin zu liegen, daß das im Handel vorkommende Bleioxyd, wie z. B. die Glätte, ein Gemenge verschiedener Oxydationsstufen des Bleies ist, auf welche die angewendeten Reagenzien ungleichmäßig einwirken. Infolgedessen werden einzelne Oxyde in Bleiweiß umgewandelt, ehe dies bei den anderen der Fall ist. Sucht man die letzteren durch lange fortgesetzte Einwirkung der Reagenzien auch umzuwandeln, so werden die zuerst umgewandelten Oxyde leicht kristallinisch und verlieren zum großen Teil ihren Wert als Handelsware. Nach Bischof (D. R.-P. Nr. 56517) wird die bezeichnete Schwierigkeit beseitigt und aus einem Gemenge verschiedener Oxydationsstufen des Bleies, wie solche gewöhnlich im Handel vorkommen, ein rein weißes, amorphes Bleiweiß erhalten. Zu dem Zweck unterwirft man zuerst die Bleioxyde einer teilweisen Reduktion, indem man sie in einem Gase, welches reich an Wasserstoff ist, beispielsweise Wassergas, einer Temperatur von 250 bis 300° C aussetzt. Diese Reduktion kann in rotierenden oder feststehenden Gefäßen erfolgen. Unter Beihilfe von geeigneten Rührapparaten und endlosen Schrauben oder anderen Mitteln wird das Material durch und durch der Einwirkung des Gases ausgesetzt und von einem Ende des Gefäßes nach dem anderen geschafft. Das Produkt der Reduktion ist das Suboxyd (Pb_2O). Das Ende der Gefäße, an welchem das Suboxyd austritt, ist zweckmäßig mittels fließenden Wassers kühl zu halten, damit das Produkt nicht heiß mit der atmosphärischen Luft in Berührung kommt. Das auf diese Weise dargestellte Suboxyd wird durch Löschen

mit etwa 9 Proz. Wasser unter gleichzeitiger Einwirkung der Luft in das Hydrat eines höheren Oxyds, wahrscheinlich $Pb(HO)_2$, umgewandelt. Endlich wird dieses Oxyd mit Wasser, Zucker und Essigsäure oder einem essigsauren Salz, wie Bleizucker, der Wirkung von Kohlensäure ausgesetzt. Die Verhältnisse der verschiedenen Ingredienzien können je nach den Umständen abgeändert werden, jedoch sind im allgemeinen die folgenden Verhältnisse zweckentsprechend: Ungefähr 500 kg Bleioxydhydrat, ungefähr 1400 Liter Wasser, käufliche Essigsäure, gleich ungefähr 8 kg chemisch reiner Essigsäure (oder die entsprechende Menge als Bleisalz), und etwa 25 kg weißer Hutzucker. Die Lauge kann nach dem Abscheiden des Bleiweißes wieder für weitere Chargen Oxydhydrat benutzt werden. Diese Operation wird zweckmäßig in horizontal rotierenden Gefäßen ausgeführt. Ist die Kohlensäure rein, so wird sie einfach durch die eine hohle Achse unter einigem Druck eingeleitet. Ist dieselbe dagegen mit Luft oder anderen Gasen vermengt, so ist es vorzuziehen, sie der Reihe nach durch mehrere Gefäße zu leiten, indem sie in jedem Gefäß durch die eine hohle Achse ein- und durch die andere austritt, wobei das Ausflußrohr des vorhergehenden mit dem Einflußrohr des nächsten Gefäßes in Verbindung steht, und so weiter, bis die Kohlensäure vollständig ausgenutzt ist.

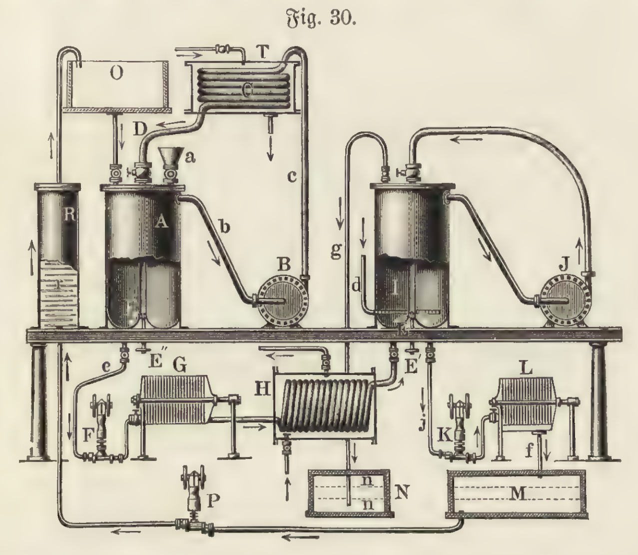
Eine beachtenswerte Neuerung ist von Matthews und Road (D. R.-P. Nr. 76236) eingeführt worden. Dieselbe wendet einen Zusatz von Glycerin an und wird in der Weise ausgeführt, daß Bleioxyd, Bleiglätte oder Bleigelb (Massikot) oder ein natürliches Bleicarbonat, welches zur Bildung von Bleioxyd geröstet worden ist, in Wasser gemahlen wird, bis eine wässerige Emulsion (Bleioxydmilch) gebildet ist, deren Stärke für das Verfahren unerheblich ist. Diese Emulsion wird mit Essigsäure und Glycerin behandelt. Folgende Mischungsverhältnisse haben sich als praktisch erwiesen: Auf 20 Gewichtsteile der Bleioxydmilch wird 1 Gewichtsteil Glycerin und 1 Teil Essigsäure von 1,040 spez. Gew. genommen. Die Mischung wird in lebhafter Bewegung erhalten, und wenn ein Verdicken derselben eintritt, wird jedesmal Wasser in geringer Menge zugesetzt, bis die Masse Breiform annimmt. Nun wird die Masse 24 bis 48 Stunden lang stehen gelassen, nachdem man ausreichend Wasser zugesetzt hat, um sie leicht durchrühren zu können. Hierauf läßt man die Flüssigkeit mit den darin aufgeschwemmten Bestandteilen ablaufen oder abschöpfen, während als Bodensatz zurückbleibendes metallisches Blei oder nicht umgewandeltes Oxyd nach der Mühle zurückgeführt wird, welche das Vermahlen für die Herstellung der Emulsion besorgt. Die abgelaufene Flüssigkeit wird mit so viel Kohlensäuregas behandelt, daß sich basisches Bleicarbonat bildet. Dabei muß ein Überschuß an Gas vermieden werden, weil sonst normales Bleicarbonat gebildet wird, das weniger Deckkraft besitzt. Das basische Bleicarbonat wird aus der Flüssigkeit entfernt, gewaschen, getrocknet und für die

Anwendung gemahlen oder gerieben. Die abgeschiedene Flüssigkeit wird wieder beim Vermahlen des Rohstoffes zur Bildung der Emulsion benutzt. Das Kohlensäuregas kann auch direkt in die Mischung von Glycerin, Essigsäure und Bleioxydmilch eingeführt werden. Es ist von Vorteil, zeitweise geringe Mengen Kohlensäuregas einzuführen, während die Emulsion unter Behandlung steht, doch darf die Menge desselben nur einen Teil von der ausmachen, welche notwendig ist, um die Umwandlung in Carbonat vollständig zu machen. Durch Versuche ist festgestellt worden, daß der Glycerinzusatz folgende Wirkungen hat: Er verhindert das Absetzen des Bleioxyds und die Bildung einer harten Masse; er ist weiter Veranlassung, daß das Bleioxyd in Suspension bleibt; schließlich beeinflußt er den physikalischen Charakter des Niederschlages in der Weise, daß letzterer nicht kristallinisch wird.

Die Darstellung von Bleiacetat aus Bleiglätte kann nicht nur vermittelst Essigsäure, sondern auch mit ihren Salzen bewerkstelligt werden. Das Verfahren von Mac Ivor ist auf die Tatsache gegründet, daß, wenn Bleiglätte unter Druck mit Ammoniumacetat erhitzt wird, sich unter Abspaltung von Ammoniak Bleiacetat bildet, welches durch Kohlensäure in Bleiweiß übergeführt wird, während Ammoniumacetat regeneriert wird. Die Mac Ivorsche Einrichtung ist in der Fig. 30 veranschaulicht. Der Digestor A wird mit 5 prozentiger Ammoniumacetatlösung so weit gefüllt, daß beim Ingangsetzen einer durch die Rohre $bcCD$ mit A in Verbindung stehenden Pumpe B wenigstens ein Teil der Flüssigkeit von der im oberen Teil des Digestors befindlichen Luft und den Dämpfen mitgerissen wird, also in kreisende Bewegung gerät und durch die mittels einer Stange E'' regulierbare Austrittsöffnung E ausströmt. Alsdann wird die Bleiglätte als feines Pulver hinzugesetzt, der Digestor geschlossen und die Pumpe wieder in Betrieb gesetzt, während gleichzeitig das Schlangenrohr C im Behälter T mit Dampf beheizt wird. Das Ammoniumacetat befindet sich in dem Behälter O und wird durch ein mit Absperrvorrichtung versehenes Rohr nach Bedarf in den Digestor A abgelassen. Nach genügendem Digerieren wird die Flüssigkeit samt dem Niederschlage durch das Rohr e mittels der Pumpe F in die Filterpresse G befördert. Erforderlichenfalls kann das Rohr e mit einem Heberrohr versehen sein, das bis nach der Stelle nach unten geschoben wird, an der Mennige und andere Verunreinigungen von großem spezifischen Gewicht sich ansammeln. Die oberhalb dieser Stelle befindlichen Stoffe kommen durch die Filterpresse G in den Kühler H und dann in den Behälter I, in welchem die Behandlung mit Kohlensäure vorgenommen wird. Der Imprägnierbehälter I ist in gleicher Weise eingerichtet, wie der Digestor A und wird, nachdem er mit basischer Bleiacetatlösung nahezu gefüllt wurde, mit durch ein Rohr d eingeführter Kohlensäure gespeist, während die Zirkulation der Flüssigkeit mittels der Pumpe J bewirkt wird. Nachdem

die Sättigung mit Kohlensäure beendet ist, wird der Inhalt des Imprägniergefäßes *I* durch das Rohr *j* mittels der Pumpe *K* durch die Filterpresse *L* geschickt, aus der die Flüssigkeit durch das Rohr *f* in das Rerservoir *M* und mittels der Pumpe *P* in das Sammelgefäß *O* gelangt. Enthält die angewendete Bleiglätte Kupferverbindungen, so ist es nötig, den Kupfergehalt der aus dem Behälter *M* kommenden Flüssigkeit vor dem Eintritt in das Sammelgefäß *O* zu beseitigen, was auf elektrolytischem Wege oder durch Behandlung mit Blei oder Zink geschieht; zu diesem Zweck ist ein besonderer Behälter hinter dem Reservoir *M* angeordnet. Die Ausscheidung des Kupfers wird in dem Behälter *R* bewirkt, in welchem die Flüssigkeit über eine Reihe von durchlöcherten Platten *r* geht, auf welchen sich das niedergeschlagene Kupfer absetzt. Die aus der

Fig. 30.



Schlammpresse *G* kommenden Kuchen, welche den Rückstand aus dem Digestor darstellen, werden auf darin enthaltenes Blei weiter verarbeitet. Der mit durchlöcherten Scheidewänden *n* versehene Fangkasten *N* fängt sämtliches beim Sättigen mit Kohlensäure mitgerissenes Ammoniak auf und wird mit verdünnter Essigsäure gespeist. Die Bleiweißkuchen werden in der Presse *L* gewaschen und dann wie üblich behandelt.

Wird Bleioxyd, fein gepulverte Bleiglätte, mit einer mäßig konzentrierten Lösung von essigsaurer Magnesia erhitzt, so verwandelt sich dasselbe sehr rasch in Bleioxydhydrat, welches zum größten Teile gelöst wird; infolgedessen reagiert die Lösung stark alkalisch (D. R.-P. Nr. 36764 von Kubel). Es zeigt danach das Magnesiumacetat dem Bleioxyd gegenüber die bisher noch gänzlich unbekannte Wirkung, dasselbe zu hydratisieren und zu lösen, also dieselbe Wirkung, wie sie

vom Bleiacetat schon längst bekannt ist. Durch eingeleitete Kohlensäure wird aus der Bleilösung alles Blei als Bleiweiß gefällt, während eine bleifreie Magnesiumacetatlösung zurückbleibt, die nun wieder zur Umwandlung neuer Mengen Bleioxyd zu benutzen ist. Es läßt sich daher mit Hilfe von Magnesiumacetat auf leichte und wenig kostspielige Weise in kurzer Zeit ein Bleiweiß herstellen, welches dem nach dem französischen Verfahren hergestellten Fabrikat an Güte mindestens gleichkommt, nicht kristallinisch, leicht zerreiblich und von vorzüglicher Deckkraft ist. Das Verfahren gleicht dem französischen sehr, hat aber verschiedene Vorzüge vor diesem voraus, im wesentlichen die Benutzung der sehr billig herzustellenden Lösung des Magnesiumacetats, die immer wieder zu gebrauchen ist, die sehr rasche hydratisierende und stark lösende Wirkung dieses Salzes auf das Bleioxyd, und als sicheres Zeichen der völligen Umwandlung des gelösten Hydrats in Bleiweiß das Verschwinden der alkalischen Reaktion und gleichzeitig das vollständige oder fast vollständige Freiwerden der Flüssigkeit von gelöstem Blei. Zur Erläuterung des Verfahrens diene noch folgendes. Zur Umwandlung des Bleioxyds in das Hydrat bzw. zur Lösung desselben bedient man sich einer mäßig konzentrierten Lösung von Magnesiumacetat, aus verdünnter Essigsäure und irgend einem Magnesiumcarbonat hergestellt. Lösungen, welche 20 bis 10 Proz. des kristallisierbaren Salzes von der Formel $Mg(C_2H_3O_2)_2 + 4 aq.$ enthalten, scheinen sich am besten zu eignen, konzentrierte Lösungen geben leicht feste Massen, die sich nachher schlecht zerteilen lassen. Durch genaue Ermittelung wurden die spezifischen Gewichte nachstehender Lösungen festgestellt:

Eine 5 prozentige Lösung hat das spezifische Gewicht 1,0188,
„ 10 „ „ „ „ „ „ 1,0377,
„ 15 „ „ „ „ „ „ 1,0566,
„ 20 „ „ „ „ „ „ 1,0762,
„ 30 „ „ „ „ „ „ 1,1145,
„ 50 „ „ „ „ „ „ 1,2015.

Bei Anwendung konzentrierterer Lösungen geht die Hydratbildung rascher vor sich, als bei Anwendung verdünnterer. Die Menge des Bleioxyds wird so groß genommen, daß auf 1 Teil des festen Acetats in der Lösung etwa 1 bis $1^1/_2$ Teile Bleioxyd kommen. Das Erwärmen der Mischung von Bleioxyd und Acetatlösung wird so lange fortgesetzt, bis die Farbe eine weiße geworden ist, dann läßt man, eventuell nach dem Verdünnen, absetzen und verwendet die klare oder nur wenig trübe Flüssigkeit zur Fällung. Der Rückstand kann mit einer neuen Menge Acetatlösung behandelt werden usw. Die Kohlensäure wird in die abgegossene Flüssigkeit unter Umrühren so lange eingeleitet, bis die alkalische Reaktion verschwunden ist und in einer abfiltrierten Probe der Flüssigkeit nur noch geringe Mengen von Blei nachweisbar sind. Je konzentrierter die Lösung ist, um so langsamer geht die Fällung vor sich. Zu lange eingeleitete Kohlensäure

bewirkt leicht Bildung von kristallinischem Carbonat. Das sich gut absetzende Bleiweiß wird auf zweckmäßige Weise gesammelt, ausgewaschen und getrocknet, die ablaufende Magnesialösung wird, wenn konzentriert genug, ohne weiteres wieder verwendet oder durch Abdampfen oder Zusatz einer konzentrierten Acetatlösung auf den passenden Prozentgehalt gebracht usw. Nach einem ähnlichen Verfahren von Waller (D. R.-P. Nr. 74132) werden natürliche Bleicarbonate oder Erze, welche Bleicarbonat enthalten, verwendet. Die Ausführung des Verfahrens geschieht in der Weise, daß eine wässerige Lösung von Ammoniumacetat in einem geeigneten Behälter zusammen mit dem Bleicarbonaterz, das zweckmäßig pulverisiert worden ist, erhitzt wird. Die bei dieser Erhitzung entwickelten Dämpfe werden aufgefangen und kondensiert und man erhält in diesem Destillat eine Lösung von Ammoniumcarbonat. In dem Behälter, in welchem die Lösung erhitzt worden war, befindet sich nunmehr eine Lösung von Bleiacetat, entweder neutral oder basisch, je nach dem Anteil des zur Verwendung gebrachten Ammoniumacetats, und gemischt mit dieser Lösung sind die ungelösten Anteile des Erzes. Die Lösung von Bleiacetat wird von den festen Stoffen durch Filtration usw. getrennt und die so erhaltene klare Lösung alsdann mit dem Destillat, nämlich der Lösung von Ammoniumcarbonat, gemischt. Die Folge dieser Mischung ist die Ausfällung von Blei aus der Lösung in Form von basischem Bleicarbonat oder Bleiweiß; die verbleibende Flüssigkeit in dem Ausfällungskessel ist dabei eine Lösung von Ammoniumacetat. Auf diese Weise wird das vorher angewendete Ammoniumacetat wiederum in eine geeignete Form gebracht, um die Behandlung einer weiteren Menge Carbonaterz vollziehen zu können; es kann danach die vorbeschriebene Behandlungsweise ohne nennenswerten Verlust des angewendeten Ammoniumacetats unausgesetzt durchgeführt werden. Die Temperatur, bei welcher die Lösungen gemischt werden, ist nicht durchaus unerheblich. Je höher die Temperatur der gemischten Lösungen ist, desto besser wird das Endprodukt sich erweisen. Die zweckmäßigste Temperatur, bei welcher das Verfahren durchgeführt wird, wird durch die Beschaffenheit und Menge des gewünschten Produkts, die Menge der angewendeten Lösungen, die Verdampfungsoberfläche in dem Mischkessel und andere ähnliche Bedingungen geregelt. Wenn, wie dies zuweilen der Fall ist, Kupfer oder Silber in dem behandelten Erz derart vorkommen, daß Teile dieser Metalle oder eines derselben ebenfalls in die Bleiacetatlösung bei Herstellung derselben in der bezeichneten Weise übergehen, so kann man eine geringe Menge metallischen Bleies zusetzen, das derart verteilt ist, daß es eine große Oberfläche bietet. Dieser Zusatz von metallischem Blei hat die Wirkung, daß aus der Lösung das Kupfer oder Silber des Erzes in metallischer Form ausfällt, indem ein entsprechender Anteil des Bleies nach bekannten chemischen Gesetzen in Lösung geht. Natürlich wird sich der etwa vorhandene Überschuß von metallischem

Blei, sowie auch das ausgeschiedene Kupfer oder Silber mit dem ungelösten Rückstande fester Stoffe mischen, und es wird eine Abscheidung desselben von der klaren Bleilösung vorgenommen, ehe die Ausfällung veranlaßt wird. Die Verhältnismengen der Rohstoffe, welche bei dem Verfahren benutzt werden, hängen von dem Gehalt des Erzes und der Vollkommenheit der Einrichtung zur Kondensierung des Destillats ab. Theoretisch liefert die Reaktion aus dem Gemisch von 154 Gewichtsteilen Ammoniumacetat mit 207 Gewichtsteilen Blei als Carbonat oder von 267 Gewichtsteilen Bleicarbonat 325 Gewichtsteile neutrales Bleiacetat und 96 Gewichtsteile Ammoniumcarbonat. Wenn eine basische Bleiacetatlösung erhalten werden soll, so muß der Anteil an Erz gesteigert werden, wodurch die für die Lösung gebotene Menge Blei erhöht wird. Die doppelte Menge des vorher erwähnten Anteils Blei, als Carbonat, liefert theoretisch die notwendige Menge zur Bildung eines zweifach basischen Bleiacetats, wobei die übrigen Verhältnisse dieselben bleiben. Die dreifache Menge Blei als Carbonat (261 Gewichtsteile) bildet ein dreifach basisches Acetat. Es muß indessen auf Verluste infolge unvollkommener Kondensation gerechnet werden, die unvermeidlich sind, wenn das Verfahren in praktischen Betrieb genommen wird. Wenn die behandelten Erze nur geringe Mengen Bleicarbonat enthalten, so ist der Anteil an Wasser, welcher für die Lösung gebraucht wird, entsprechend zu erhöhen, damit dem Gemisch von Erz und Lösung die nötige Beweglichkeit gegeben wird. Bei reichen Erzen, die etwa 60 bis 70 Proz. Blei enthalten, hat es sich als praktisch erwiesen, eine Lösung von Ammoniumacetat zu benutzen, welche etwa 0,5 kg des Salzes auf 4,5 Liter Wasser enthält. Von einer derartigen Lösung werden etwa 180 Liter auf je etwa 50 kg Blei, das in dem Erz als Carbonat vorkommt, angewendet. Die Behandlung vollzieht sich in einem geschlossenen Kessel, der bis auf Kochtemperatur erhitzt werden kann und mit einem Kondensator in zweckmäßiger Weise verbunden ist. Die Destillation vollzieht sich am besten unter gelinder Erhitzung, welche die Flüssigkeit in mäßigem Kochen erhält. Wenn etwa die Hälfte bis zwei Drittel der Flüssigkeit abdestilliert worden ist, so enthält der Destillierkessel das Blei in Lösung. Die Destillation kann alsdann abgestellt und diese Bleilösung von dem ungelösten Rückstand abgeschieden werden. Das ausgefällte Bleiweiß kann in bekannter Weise ausgewaschen und getrocknet werden. Die Waschwässer des ungelösten Rückstandes können dazu benutzt werden, die Lösungen zu verdünnen, oder sie können nach Neutralisierung mit Essigsäure bis zu einem Punkt verdampft werden, wo neutrales Bleiacetat auskristallisiert, so daß man dadurch marktfähiges Bleiacetat erhält. Die Waschwässer des Bleiweißes können in ähnlicher Weise weiter benutzt werden. Jeder Verlust an Konzentration der Ammoniumacetatlösung wird durch Zusatz dieses Salzes ausgeglichen. Die bekannte Benutzung von Ammoniumacetat bei der Herstellung

von Bleiweiß macht die Verwendung von freier Kohlensäure notwendig, dagegen verwendet keines dieser Verfahren Destillation, und es werden dieselben gewöhnlich ohne Anwendung von Erhitzung durchgeführt. Nach dem Verfahren von Mac Arthur (D. R.-P. Nr. 83626) wird zuerst eine Lösung von Natrium- oder Kaliumtartrat oder eines Gemisches dieser Salze oder des unter dem Namen Rocheller (Seignette-)Salz bekannten Doppeltartrats erzeugt. Die Lösung, welche neutral oder wenig alkalisch sein soll (die Alkalität wird zweckmäßig durch Zusatz von Ätznatron oder Ätzkali erzeugt), kann 10 bis 20 Teile des Tartrats auf je 1000 Teile Wasser enthalten; 14 Teile Tartrat lassen ein besonders gutes Resultat erzielen. Zu der Lösung, welche bis etwa zum Kochpunkt erhitzt wird, setzt man Bleioxyd, besonders vorteilhaft Massikot oder Bleiglätte. Die anderen Oxyde von Blei, wie sie gewöhnlich im Handel vorkommen, sind nur bis zu einem gewissen Grade in den angegebenen Lösungen löslich; soweit sie aber löslich sind, können auch sie für die angegebenen Zwecke benutzt werden. Das Gemisch wird durchgerührt bzw. bewegt, um das Absetzen des Oxyds zu verhindern und die beabsichtigte Reaktion zu erleichtern. Oder man kann die Lösung über bzw. durch eine Schicht des Bleioxyds von mäßiger Stärke (etwa 5 cm) treten lassen. Wenn das Bleioxyd oder der größte Teil desselben aufgelöst worden ist, werden die ungelöst gebliebenen Rückstände durch Filtration oder in anderer Weise abgeschieden und Kohlensäure durch die Lösung geleitet, welche auf der bezeichneten Temperatur erhalten wird. Die Kohlensäure kann irgend einer bequemen Quelle, z. B. Feuergasen, entnommen werden, ist indessen frei von Staub oder anderen festen Verunreinigungen, sowie frei von anderen nicht inerten Gasen zu halten. Das Wasser, welches zur Anwendung kommt, soll zweckmäßig möglichst frei von Farbstoffen oder färbenden Beimischungen sein. Das in Lösung befindliche Blei wird allmählich als Bleicarbonat oder Bleiweiß ausgefällt, welches nach Abscheidung der Flüssigkeit, Reinigung und Trocknung in bekannter Weise benutzt werden kann. Die Lösung und Waschwässer, welche von dem Bleiweiß abgeschieden werden, können immer wieder verwendet werden, nachdem sie erforderlichenfalls durch Abdampfung auf die entsprechende Konzentration gebracht wurden. Anstatt Kohlensäure durch die Lösung zu leiten, würde es, falls es sich nicht gerade um eine beschleunigte Durchführung des Verfahrens handelt, ausreichen, die Fällung durch die Kohlensäure der Atmosphäre, die mit der Oberfläche der Lösung in Berührung kommt, sich vollziehen zu lassen und nach Maßgabe der Verwandlung des Bleioxyds in Bleiweiß von Zeit zu Zeit Bleioxyd der Lösung hinzuzusetzen.

4. Englische Bleiweißfabrikation.

Diese gegenwärtig nur noch selten angewandte Methode besteht darin, daß man Bleiglätte mit einer sehr geringen Menge (etwa $^1/_{100}$) Bleiacetat zu einem

Brei verrührt und der Einwirkung der Kohlensäure aussetzt. Die Sättigung erfolgt in rotierenden Fässern, durch deren hohle Achse Kohlensäure zugeleitet wird, oder in sonstigen Apparaten, wo der Brei fortwährend umgerührt und mit dem Gas in Berührung kommen kann. Man erhält nach dieser Methode nur dann ein gutes Produkt, wenn die Bleiglätte vollkommen frei von Kupfer- und Eisenoxyd ist. In den Fällen, wo Ammoniak zu einem billigen Preise zu haben ist, unterwirft man die Glätte der Reinigung mit Ammoniak, das das Kupferoxyd löst. Das Eisenoxyd läßt sich indes nur sehr schwierig beseitigen und erteilt dem fertigen Bleiweiß einen gelblichen Ton.

Sämtlichen hier angeführten Darstellungsweisen des Bleiweißes liegt, allgemein betrachtet, der nämliche chemische Vorgang zugrunde, welcher im wesentlichen in der Erzeugung von basisch-essigsaurem Bleioxyd einerseits und in der Zerlegung desselben durch Kohlensäure andererseits besteht. Bei der Bleiweißfabrikation auf französische Weise haben wir gesehen, wie Blei und Essig bei Luftzutritt so aufeinander einwirken, daß sich das Blei oxydiert und dann basisch-essigsaures Bleioxyd entsteht. Bei der französischen Methode wird das Blei durch Essig direkt benetzt. Bei der Holländischen, Klagenfurter, sowie der Fabrikationsmethode in Dampfloogen kommen bloß die Essigdämpfe, mit atmosphärischer Luft gemengt, die auch bei der holländischen Methode nicht ausgeschlossen werden kann, mit dem Blei in Berührung, und es bildet sich am Blei adhärierendes basisch-essigsaures Bleioxyd, oft zugleich auch Bleioxyd, welches man namentlich bei der Klagenfurter Methode, wie dort erwähnt, oft an den Platten vorfindet. Die hinzukommende Kohlensäure schlägt aus dem basisch-essigsauren Bleioxyd den basischen Teil des letzteren als mehr oder weniger basisches, kohlensaures Bleioxyd bei den letzteren Methoden sogleich am Blei nieder, und das freiwerdende neutrale essigsaure Bleioxyd sowie die hinzutretende freie Essigsäure wirken aufs neue auf das Blei lösend und oxydierend ein, so daß der Oxydations-, Auflösungs- und Niederschlagungsprozeß am Blei in ununterbrochener, gleichmäßiger Reihenfolge vor sich geht, so lange Wärme zur Dampfbildung, Essigsäure, Kohlensäure und Luft auf noch vorhandenes Blei einwirken. Bei der französischen Methode ist die Oxydation und Auflösung von der Fällung des kohlensauren Bleioxyds getrennt, bei den übrigen finden die Vorgänge nebeneinander in weniger Flüssigkeit statt, daher bleibt im letzteren Falle der Niederschlag am Blei hängen und trocknet fest, wenn, wie bei der holländischen Methode, die Erhitzung noch fortfährt, während sich keine Essigsäure- und Wasserdämpfe mehr aus den trocken gewordenen Töpfen entwickeln. Bei der französischen Methode scheint das Bleioxyd, wie schon früher erwähnt, von der Kohlensäure vollständig zu neutralem kohlensaurem Bleioxyd gesättigt zu werden; denn die

Flüssigkeit wird bei diesem Verfahren von dem niedergeschlagenen Bleiweiß lackmusrötend abgezogen, enthält also freie Essigsäure, woraus sich die Folgerung ergibt, daß in jenem Bleiweißniederschlage freies Bleioxyd oder Bleioxydhydrat nicht enthalten sein kann. Bei den übrigen Methoden kann freies Bleioxyd oder Bleioxydhydrat vorhanden sein, weil die Oxydation des Bleies schneller zu erfolgen scheint, als die Sättigung mit Kohlensäure, was ja daraus hervorgeht, daß das Bleioxyd auf den Platten selbst angetroffen wird.

Holländischem, Klagenfurter und Dampfloogen-Bleiweiß schreibt man größere Deckkraft zu, aber die letzteren beiden sind ohne allen Widerspruch viel weißer; so ist es auch das englische, nach der holländischen Weise aus Blaquetblei erzeugte Bleiweiß wegen der Güte und Reinheit des angewendeten Bleies. Bei dem Klagenfurter Bleiweiß kommt außer der schon erwähnten besonderen Güte des Villacher Bleies noch der günstige Umstand hinzu, daß bei der Klagenfurter Fabrikation jede Gelegenheit zur Verunreinigung des Bleiweißes durch hineinfallende färbende Körper, wie Lohe, Staub usw., vollständig beseitigt ist.

Man kann in den Dampfloogen aus ziemlich unreinem Blei schöne Bleiweiße erzeugen und ein Kremserweiß, von welchem unten die Rede sein wird, das sich dem aus Villacher Blei nach der Klagenfurter Methode dargestellten Bleiweiß an die Seite stellen läßt. Das Dampfloogen-Bleiweiß ist aber, um eine solche Qualität zu erlangen, zuvor noch einer weiteren, unten näher zu beschreibenden Reinigung zu unterwerfen. Unterläßt man diese Reinigung, so bleibt in demselben stets feinverteilte Kohle oder Ruß, welches ihm gewöhnlich zwar nicht schadet, aber die milchweiße Farbe ins Bläuliche nüanciert. Man erkennt daher Dampfloogen-Bleiweiß daran, daß bei seiner Auflösung in verdünnter Salpetersäure und Filtrieren der Flüssigkeit stets Ruß auf dem Filter zurückbleibt.

Das Bleiweiß als Handelsprodukt besteht zwar aus Verbindungen von konstanter Zusammensetzung — Bleioxydhydrat und Bleicarbonat —, jedoch sind diese Bestandteile darin in wechselnder Menge enthalten. Mulder fand die von ihm untersuchten Sorten nach folgenden Schemas zusammengesetzt:

$2\,PbCO_3 + Pb(OH)_2$ mit 86,27 Bleioxyd
$5\,PbCO_3 + 2\,Pb(OH)_2$ „ 85,86 „
$3\,PbCO_3 + Pb(OH)_2$ „ 85,45 „
$4\,PbCO_3 + Pb(OH)_2$ „ 85,00 „

Nach Hochstetter soll bei der Bleiweißfabrikation auf die Erzielung des Produkts von der Zusammensetzung

$$2\,PbCO_3 + Pb(OH)_2$$

hingearbeitet werden, welche folgende prozentische Zusammensetzung besitzt:

Bleioxyd (Pb O)	86,32 Proz.
Kohlensäure (CO_2)	11,36 „
Wasser (H_2O)	2,32 „
	100,00 Proz.

Diese Verbindung, das zweibasische Bleicarbonat, zeichnet sich dadurch aus, daß sie vollkommen amorph ist und daher die größte Deckkraft besitzt.

Die Untersuchungen und Analysen des Bleiweißes haben weniger große Unterschiede in seiner Zusammensetzung ergeben, als man bei einer auf so verschiedene Weise erzeugten Ware erwarten sollte. Folgende Bleiweiße sind von Hochstetter untersucht worden:

M. Magdeburger nach der französischen Methode dargestelltes Bleiweiß.
Mh. Bleiweiß der vorigen Art, von Hochstetter im kleinen bereitet.
H. Holländisches Bleiweiß.
E. Englisches Bleiweiß.
Kr. Kremserweiß.

Die Analyse dieser Bleiweißsorten ergab folgende Zusammensetzung derselben:

	M.	Mh.	H.	E.	Kr.
Bleioxyd Pb O	85,87	86,20	86,59	86,16	86,55
Wasser H_2O	2,31	2,44	2,01	1,93	2,21
Kohlensäure CO_2 . . .	11,77	11,45	11,71	11,91	11,27
	99,95	100,09	100,31	100,00	100,03

Die Resultate der Analyse scheinen obige Voraussetzungen nicht zu bestätigen, daß das französische Bleiweiß weniger Bleioxyd enthalte, und es ist daher wahrscheinlich, daß die nach französischer Methode arbeitenden Fabriken in letzter Zeit den schon früher angedeuteten Weg verfolgen, oder einen anderen ähnlichen aufgefunden haben, um das französische Bleiweiß dem holländischen ähnlich zu machen. Der Unterschied in der Deckkraft der Bleiweißsorten hat wahrscheinlich seine Ursache nur in der Verschiedenheit der Dichte und Teilbarkeit der einzelnen Sorten, so daß beim Anstrich von der einen Sorte zweimal angestrichen werden muß, ehe die Fläche gleich gedeckt wird, wie bei einer anderen. Aber der Anstrich der weniger deckenden Sorte erfordert dem Gewichte nach auch nur die Hälfte, oder die Lage des Materials ist wegen der größeren Teilbarkeit des Bleiweißes dann auch nur halb so dick und halb so schwer. In der Tat ist ein Stück Kremserweiß, aus Bleiweiß nach der Klagenfurter Methode dargestellt, viel schwerer als ein gleich großes Stück Bleiweiß, das nach französischer Methode gewonnen wurde.

5. Verschiedene Verfahren der Bleiweißfabrikation.

A. Es sind vielfach Versuche unternommen worden, um das Bleichlorid in Bleiweiß überzuführen.

Nach dem Verfahren von Millner wird fein gemahlenes Bleioxyd mit Alkalichloriden behandelt, wobei eine weiße, flockige Masse, bestehend aus basischem Chlorblei und Bleioxydhydrat, nebst einer dem Chlorblei äquivalenten Menge Ätzalkali, entsteht. In dieses Gemisch wird so lange ein lebhafter Kohlensäurestrom eingeleitet, bis dasselbe aufhört, alkalisch zu reagieren und ein basisches Bleicarbonat erzeugt ist. Das beste Mischungsverhältnis ist 10 Tle. Bleioxyd, 1 Tl. Chlornatrium und 30 bis 40 Tle. Wasser. Der Vorgang läßt sich in zwei Phasen zerteilen, indem man in einem Behälter die Behandlung von Bleioxyd mit Chlornatrium, in dem anderen die Umwandlung des basischen Bleichlorids in basisches Bleicarbonat vornimmt. Später wurde von Millner das Mischungsverhältnis von 4 Tln. Bleioxyd, 1 Tl. Chlornatrium und 16 Tln. Wasser vorgeschlagen. Das Gemisch wird energisch und ohne Unterbrechung etwa drei Stunden lang durchgearbeitet; ein Stillstand des Rührwerkes würde eine solche Verdickung der Masse veranlassen, daß dasselbe beim Wiederbeginn der Arbeit seine Dienste versagen würde. Das Gemisch wird allmählich dünnflüssiger und wird noch $1^1/_2$ bis 2 Stunden durchgearbeitet. Die Sättigung mit Kohlensäure darf nicht weiter, als bis zu einem gewissen Punkte getrieben werden, den man daran erkennt, daß eine entnommene Probe, in ein Probierglas geschüttet, dessen Wände in Form einer dünnen Schicht bedecken läßt, während der Rest sich in dicken, großen Flocken langsam zu Boden senkt. Wenn zu viel Kohlensäure eingeleitet worden ist, so erfolgt das Absetzen des Bleiweißes mehr oder minder rasch, indem dasselbe eine körnige, kristallinische Beschaffenheit angenommen hat. Eine weitere Abänderung des Verfahrens besteht darin, daß man das basische Bleisalz in einen mit Blei ausgelegten Bottich bringt, Ätznatron hinzufügt und so lange Kohlensäure einleitet, bis das Gemisch eben eine schwachsaure Reaktion angenommen hat.

Tourmentin verwendet ebenfalls ein basisches Bleichlorid, indem er durch in Wasser suspendiertes, aus Bleiglätte und Kochsalz hergestelltes Produkt Kohlensäure leitet, wobei ein Niederschlag von Bleiweiß und neutralem Chlorblei entsteht. Die Flüssigkeit wird dann samt dem Niederschlage mit Schlämmkreide bis zur völligen Zersetzung von Chlorblei gekocht.

Nach dem Verfahren von Pattison benutzt man zur Umsetzung von Chlorblei doppeltkohlensaure Magnesia. Als Rohmaterial für die Herstellung dieses letzteren wird Dolomit (Magnesiumcalciumcarbonat) verwendet, indem man es als grobes Pulver einer schwachen Rotglut unterwirft, wobei ein Gemisch von Magnesia und Calciumcarbonat entsteht. Das Produkt wird in

Wasser aufgeschlämmt und mit Kohlensäure unter Druck gesättigt, wodurch in Wasser lösliches Magnesiumbicarbonat entsteht; die Lösung zeigt ein spezifisches Gewicht von 1,028 und enthält 2,3 Proz. Magnesia. Der Lösung von Chlorblei gibt man eine Dichte von 1,008 (1 Tl. Chlorblei auf 126 Tle. Wasser). Das Vermischen von Chlorblei und Magnesiumcarbonat geschieht so rasch wie möglich und zwar auf die Weise, daß stets eine kleine Menge des letzteren Salzes im Überschuß vorhanden ist. Der Niederschlag, bestehend aus Bleiweiß mit etwas basischem Bleichlorid, wird getrocknet und behufs Entfernung des letzteren mit etwas Ätznatron zusammengerieben; nach einigen Tagen wäscht man das entstandene Chlornatrium mit Wasser aus.

B. Unter dem Namen Pattisons Bleiweiß kommen im Handel verschiedene Bleiweißsorten vor, die in chemischer Beziehung mit dem gewöhnlichen Bleiweiß nicht identisch sind, sondern aus Bleioxychlorid, $PbCl_2$, PbO, bestehen. Dieses Bleiweiß läßt sich in viel billigerer Weise herstellen, als das eigentliche, weil als Ausgangsmaterial nicht das kostspielige Blei, sondern der wohlfeile Bleiglanz, PbS, dient. Der gemahlene Bleiglanz wird in geschlossenen bleiernen Gefäßen mit starker Salzsäure gekocht, wobei sich Schwefelwasserstoff entwickelt, den man zu Schwefeldioxyd verbrennen und auf Schwefelsäure verarbeiten kann, während aus der heißen Bleichloridlösung das Salz nach dem Erkalten herauskristallisiert. Die Kristallmasse wird in Körbe gebracht, abtropfen gelassen und mit kaltem Wasser gewaschen. Das gereinigte Chlorblei wird nun mit einer gesättigten Lösung von Kalkhydrat (Kalkwasser) behandelt und zwar derart, daß auf 1 Äq.-Gew. des letzteren 2 Äq.-Gew. von Bleichlorid vorhanden sind. Ein tadelloses Weiß entsteht nur dann, wenn die Ausfällung des Bleioxychlorids sehr rasch erfolgt; um dies zu erreichen, hat Pattison die Einrichtung getroffen, daß die beiden Lösungen aus Röhren ausströmen, welche an der Seite enge, unter 45 Grad geneigte Einschnitte besitzen, so daß sich die Flüssigkeiten in einer dünnen Schicht begegnen, an welcher die Ausscheidung der Farbe momentan stattfindet. Die Bleichloridlösung muß ferner stets im Überschuß vorhanden sein. Der Niederschlag wird absitzen gelassen, während aus der Flüssigkeit das darin neben Calciumchlorid enthaltene Bleichlorid durch Ausfällung mit Kalkwasser in Form von Bleioxydhydrat wieder gewonnen werden kann.

Nach Percy wird Bleiglanz mit Salzsäure zusammengerieben und 30 bis 40 Stunden stehen gelassen, wobei Bleichlorid entsteht, welches durch den Schlämmprozeß von dem ungelösten Gestein getrennt und so lange mit kaltem Wasser gewaschen wird, bis eine Probe keine Eisenreaktion mehr zeigt. Das Chlorblei wird dann in heißem Wasser gelöst und wie oben mit Kalklösung behandelt.

Über die Verarbeitung von Bleierzen vgl. auch unter E.

C. Gewissermaßen ein Zwischenprodukt zwischen dem eigentlichen Bleiweiß und dem Pattisonschen Weiß stellt die Bleifarbe von Ganelin (D. R.-P. Nr. 98 341) dar. Als Ausgangsmaterial dient das Bleichlorid ($PbCl_2$), welches durch Magnesia oder dessen Hydrat zunächst in das Bleioxychlorid, $PbO . PbCl_2$ bzw. $Pb(OH)_2 . PbCl_2$ übergeführt wird. Diese Anwendung von Magnesia zur Bildung basischer Bleisalze ist neu. Es ist hierbei ohne Einfluß, ob die Menge der anzuwendenden Magnesia mehr oder weniger als die Hälfte des Äquivalents des Bleichlorids beträgt. In welchen Mengen auch immer die genannten Körper zur Reaktion gebracht werden, stets bildet sich dasselbe Endprodukt, $PbO . PbCl_2$ bzw. $Pb(OH)_2 . PbCl_2$. Kommt nämlich ein Überschuß von Magnesia zur Verwendung, d. h. mehr als die Hälfte des Äquivalents des Bleichlorids, so bleibt die überschüssige Magnesia unverändert zurück. Beträgt andererseits die Menge des Bleisalzes mehr als das Doppelte des Äquivalents der Magnesia, so bleibt das überschüssige Bleisalz unangegriffen. Zur Ausführung wird 1 Mol. Bleichlorid mit 1/2 Mol. Magnesia bzw. dessen Hydrat innig vermischt und dieses Gemisch mit so viel Wasser angerührt, daß sich ein Brei bildet; bei weiterem Zusatz von Wasser tritt folgende Reaktion ein: $2 PbCl_2 + MgO = PbO . PbCl_2 + MgCl_2$ bzw. $2 PbCl_2 + Mg(OH)_2 = Pb(OH)_2 . PbCl_2 + MgCl_2$. Bleichlorid kann auch aus Bleivitriol erhalten werden, indem man dieses in gepulvertem Zustande mit Bleioxyd, PbO, und einem Alkalichlorid mischt und dieses Gemenge dann mit Wasser zu einem Brei anrührt. Die Umsetzung verläuft hierbei in zwei Phasen: Zuerst reagiert das Bleioxyd auf das Alkalisalz wie folgt: $2 PbO + 2 NaCl + H_2O = PbO . PbCl_2 + 2 NaOH$. Das hierbei entstehende Alkalihydrat wirkt nun weiter auf das schwefelsaure Bleioxyd ein nach folgender Gleichung: $2 PbSO_4 + 2 NaOH + 2 NaCl = PbO . PbCl_2 + 2 Na_2SO_4 + H_2O$. Die Gesamtreaktion läßt sich durch folgende Gleichung ausdrücken: $2 PbSO_4 + 2 PbO + 4 NaCl = 2 (PbO . PbCl_2) + 2 Na_2SO_4$. Dieses so erhaltene Bleioxyd, $PbO . PbCl_2$ bzw. $Pb(OH)_2 . PbCl_2$, welches unter dem Namen Pattisons Bleiweiß bekannt, aber nach anderer Methode dargestellt ist (siehe B.), dient nun als Ausgangsmaterial zur Herstellung des Bleiweißersatzes, wobei in folgender Weise verfahren wird: Bleioxychlorid, $PbO . PbCl_2$, oder dessen Hydrat, $Pb(OH)_2 . PbCl_2$, wie es nach obigem erhalten wird, wird mit Alkalicarbonat oder Bicarbonat, oder einem Gemenge beider in solchen Mengen vermischt, daß das Carbonat bzw. Bicarbonat zur völligen Umsetzung mit dem Bleichlorid nicht ausreicht, und das Gemisch sodann mit Wasser zu einem dünnen Brei angerührt. Es bildet sich hierbei neben dem löslichen Alkalisalz eine unlösliche Verbindung von Bleioxychlorid mit Bleioxycarbonat, die man als Bleioxychlorcarbonat bezeichnen könnte. Den Vorgang der Umsetzung mögen, wenn man von dem hydratischen Oxychlorid ausgeht, folgende Gleichungen veranschaulichen:

1. $3\,Pb(OH).Cl + Na_2CO_3 = Pb(OH)_2.PbCO_3.Pb(OH).Cl + 2\,NaCl$,
2. $2\,Pb(OH).Cl + NaHCO_3 = PbCO_3.Pb(OH).Cl + NaCl + H_2O$,
3. $4\,Pb(OH).Cl + Na_2CO_3 + NaHCO_3$
$= Pb(OH)_2.PbCO_3.Pb(OH)Cl.PbCO_3 + 3\,NaCl + H_2O$.

Nach einiger Zeit, wenn das neugebildete Produkt sich abzusetzen beginnt, woran man das Ende der Umsetzung erkennt, wird es abfiltriert, gut ausgewaschen, um das Alkalisalz zu entfernen, und getrocknet; es bildet ein lockeres, schneeweißes Pulver, das entsprechend den angewendeten Ausgangsstoffen — ob Oxychlorid oder dessen Hydrat, ob Carbonat oder Bicarbonat bzw. Gemenge beider — als Bleioxychlorcarbonat von wechselnder Zusammensetzung aufzufassen ist und den fertigen Bleiweißersatz repräsentiert. Mehrere Tatsachen sprechen dafür, daß dieses Bleioxychlorcarbonat eine chemische Verbindung und nicht etwa ein mechanisches Gemenge von Bleioxychlorid mit Bleicarbonat ist. Die Verbindung ist nämlich in Wasser so gut wie unlöslich, auch dann, wenn sie mit überschüssigem Wasser digeriert wird, aus einem Gemische hingegen würde sich das Oxychlorid zum größten Teile mit Wasser ausziehen lassen. Ferner zeigt Oxychlorcarbonat gleiche wertvolle Eigenschaften wie Bleiweiß, die dieses zu einer so wichtigen Anstrichfarbe machen; ein bloßes Gemisch von Oxychlorid und Carbonat zeigt bei weitem nicht die Deckkraft und die Reinheit der Farbe wie Bleiweiß oder der vorliegende Bleiweißersatz. Dieser ist bezüglich der Streichfähigkeit und des Deckvermögens dem Bleiweiß vollkommen gleichwertig und besitzt, abgesehen von seiner billigeren Herstellungsweise, noch den Vorzug, daß seine Bereitungsweise für den Arbeiter weniger gesundheitsschädlich ist, als dies bei den Methoden der Bleiweißfabrikation der Fall ist; Bleichlorid und Bleivitriol bilden nämlich, im Gegensatz zu Bleiglätte und Bleizucker, relativ ungiftige Substanzen. Die Gewinnung des Bleiweißersatzes auf nassem Wege hat aus demselben Grunde einen großen Vorzug vor den bisherigen Darstellungsverfahren von Bleiweiß, und besonders vor dem holländischen, bei welchem das Ausnehmen des fertigen Bleiweißes und das Abtrennen von dem noch unzersetzten Blei die Gesundheit gefährdende Operationen bilden. Pattisons Bleiweiß, welches ebenfalls auf nassem Wege, aber in umständlicherer Weise gewonnen wird, deckt zwar als Farbe sehr gut, hat aber stets einen bräunlichen Schein.

D. Die Idee, das als Nebenprodukt in einigen Industriezweigen entstehende Bleisulfat auf Bleiweiß zu verarbeiten, liegt mehreren Darstellungsverfahren zugrunde. Allgemeinere Anwendung hat jedoch diese Methode nicht zu erlangen vermocht, obwohl es nicht ausgeschlossen ist, daß sie einer Verbesserung fähig sei.

Nach Payen wird das in den Kattundruckereien als Nebenprodukt erhaltene Bleisulfat mit Ammoniumcarbonat oder Natriumcarbonat behandelt, wobei

Bleiweiß neben Ammonium- bzw. Natriumsulfat entsteht. Das Bleiweiß wird von den letzteren durch Waschen befreit, dann mit etwas Bleiessig (basischem Bleiacetat) zusammengerieben und in Trockenformen gepreßt.

Durch Kochen von Bleisulfat mit Soda und Einleiten von Kohlensäure kann nach Puissant ein Bleiweiß hergestellt werden, das jedoch in seiner Zusammensetzung ziemlich weit von dem eigentlichen basischen Bleicarbonat abweicht.

Die Methode von Bronner (D. R.-P. Nr. 52562) gründet sich 1. auf die Eigenschaft des normalen Bleisulfats, durch Erwärmen mit einer gewissen Menge Natronlauge sich sehr leicht zu zersetzen, wenn man diese Menge so wählt, daß nicht Bleihydroxyd, sondern ein basisches Sulfat entsteht, und 2. auf die Eigenschaft der so erzeugten basischen Sulfate, durch Behandlung mit Natriumcarbonat leicht in basische Carbonate überzugehen. Wählt man die Menge Natronlauge so, daß entweder die Verbindung $2\,PbSO_4, Pb(HO)_2$ oder die Verbindung $3\,PbSO_4, Pb(HO)_2$ gebildet wird, so lassen sich diese Verbindungen durch Erwärmen mit angemessenen Mengen Natriumcarbonats unmittelbar in Bleiweiß $2\,PbCO_3, Pb(HO)_2$ bzw. $3\,PbCO_3, Pb(HO)_2$ verwandeln, Nebenprodukt ist Natriumsulfat. Von frisch gefälltem (nicht getrocknetem) und durch Waschen gereinigtem Bleisulfat werden im ersten Falle 3 Mol. mit 2 Mol. Normalnatronlauge erwärmt, wobei sich sehr leicht das basische Sulfat $2\,PbSO_4, Pb(HO)_2$ bildet nach der Gleichung:

$$3\,PbSO_4 + 2\,NaHO = 2\,PbSO_4, Pb(HO)_2 + Na_2SO_4.$$

Im zweiten Falle aber setzen sich 4 Mol. Bleisulfat mit 2 Mol. Normalnatronlauge um nach der Gleichung: $4\,PbSO_4 + 2\,NaHO = 3\,PbSO_4, Pb(HO)_2 + Na_2SO_4$. Die Umwandlung erfolgt schon bei einer Temperatur von 70° C, und es entsteht eine etwas aufgequollene, grobpulverige Masse, die sich zu Brocken zusammenzuballen sucht, was man durch fortwährendes Umrühren verhindern kann. Die Beendigung der Zersetzung erkennt man am völligen Verschwinden der alkalischen Reaktion des Gemisches. Das entstandene basische Sulfat kann, obwohl es rein weiß ist, als Farbe nicht verwendet werden, weil es keine genügende Deckkraft besitzt. Durch Erwärmen mit einer Lösung von Natriumcarbonat geht es aber leicht in Bleiweiß über:

$$2\,PbSO_4, Pb(HO)_2 + 2\,Na_2CO_3 = 2\,PbCO_3, Pb(HO)_2 + 2\,Na_2SO_4,$$

bzw.

$$3\,PbSO_4, Pb(HO)_2 + 3\,Na_2CO_3 = 3\,PbCO_3, Pb(HO)_2 + 3\,Na_2SO_4.$$

Die über dem basischen Sulfat stehende Glaubersalzlösung braucht man nicht abzuziehen; man kann vielmehr sofort die angemessene Menge Sodalösung hinzufügen, und fährt dann fort zu erwärmen. Es empfiehlt sich jedoch, etwas mehr Soda als die berechnete Menge zu nehmen, weil ein kleiner Überschuß davon die Umsetzung sehr erleichtert. (Man kann aber auch das Bleisulfat

sofort mit einem Gemisch von Natronlauge und Soda behandeln.) Die grob-pulverige Beschaffenheit des Niederschlages verschwindet nach und nach und geht in eine feinpulverige über, wobei sich das Volumen desselben merklich vermindert. Die Beendigung der Umsetzung erkennt man daran, daß eine herausgenommene und gut gewaschene kleine Probe in verdünnter reiner Salpetersäure oder in Essigsäure ohne Rückstand löslich ist. Die über dem Niederschlag stehende Glaubersalzlösung wird abgezogen, das Bleiweiß gewaschen, gepreßt und getrocknet.

Durch dieses Verfahren, welches für die Gesundheit der Arbeiter völlig unschädlich ist, wird es möglich, das in den Kattundruckereien bei der Bereitung der Rotbeize (mordant rouge) als Nebenprodukt abfallende Bleisulfat mit Gewinn in gut verkäufliches Bleiweiß umzuwandeln. Man kann aber natürlich auch das Bleisulfat aus Bleiglätte oder aus Bleizucker oder aus Bleinitrat herstellen und es dann ebenfalls vorteilhaft auf Bleiweiß verarbeiten.

Zeitler (D. R.-P. Nr. 61 237) bestimmt das in dem zu verarbeitenden Produkt enthaltene Blei und berechnet die Menge kohlensaures Natron, welche nötig ist, um Bleisulfat in neutrales kohlensaures Blei überzuführen, was dadurch geschieht, daß man die auf Bleiweiß zu verarbeitenden Bleiverbindungen — seien es Sulfat oder sonstige Bleiverbindungen, wie Chlorblei, Bleinitrat usw. — mit der nötigen Menge kohlensaurem Natron (Soda) längere Zeit auf 60 bis 100° C erwärmt. Nach dieser Operation sind alle Bleiverbindungen in neutrales kohlensaures Blei übergegangen, das man sich absetzen läßt, worauf man die überstehende Flüssigkeit, die eine wässerige Lösung von schwefelsaurem Natron darstellt, abhebt. Die Umsetzung der Bleiverbindungen, beispielsweise des schwefelsauren Bleies mit Soda, erfolgt nach folgender Gleichung: $PbSO_4 + Na_2CO_3 = PbCO_3 + Na_2SO_4$. Da das so erhaltene neutrale kohlensaure Blei weder in seinen Eigenschaften, noch in seiner Zusammensetzung dem Bleiweiß $[2(PbCO_3), Pb(OH)_2]$ entspricht, so muß das neutrale kohlensaure Blei in basisch kohlensaures Blei (Bleiweiß) übergeführt werden, was dadurch geschieht, daß man dasselbe mit einer gewissen Menge Natronlauge längere Zeit kocht, ihm damit einen Teil seiner Kohlensäure entzieht und es dadurch in basisch kohlensaures Blei (Bleiweiß) umwandelt. Die Reaktion verläuft nach der Formel:

$$3\,PbCO_3 + 2\,NaOH = 2\,PbCO_3,\, Pb(OH)_2 + Na_2CO_3.$$

Man läßt das Bleiweiß sich absetzen, zieht die Sodalösung ab usw.

E. Die theoretisch einfachste Darstellungsmethode von Bleiweiß ist diejenige aus Bleioxydhydrat und Kohlensäure. In praktischer Hinsicht richtet sich diese Methode nach dem Erstehungspreis des Bleioxydhydrats und stellt sich am vorteilhaftesten, wenn man direkt die Bleierze hierzu verwenden kann.

Spence löst für diesen Zweck Bleioxyd oder Bleisulfat in kaustischem Alkali und fällt die Lösung mit Kohlensäure, indem er jedes Bleierz anwendet,

welches durch Rösten oder sonstwie in Bleioxyd oder Bleisulfat übergeführt werden kann. Es wird z. B. Bleiglanz bei niedriger Hitze geröstet und das erhaltene Gemisch von Bleioxyd und Bleisulfat vor der Behandlung mit kaustischem Alkali zuvor mit kohlensaurem Natron oder, wenn der Bleiglanz Kupfer- oder Zinkverbindungen enthielt, mit Ammoniak oder Ammoniumcarbonat digeriert, um die Schwefelsäure des Bleisulfats usw. zu entfernen. Der gewaschene Rückstand wird alsdann in Ätznatron eingerührt und die bleioxydnatronhaltige Flüssigkeit klar absitzen gelassen, um dann mit Kohlensäure gesättigt zu werden. Zuerst wird das Bleioxydnatron durch die Kohlensäure in dem Sinne zersetzt, daß sich Bleioxydhydrat und Natriumcarbonat bilden; in zweiter Linie wird das Bleioxydhydrat in das basische Bleicarbonat, das Bleiweiß, übergeführt.

F. In neuerer Zeit sind elektrochemische Prozesse für die Bleiweißfabrikation herangezogen worden.

Das Verfahren von Brown, welches in größerem Maßstabe praktisch zur Ausführung gelangt ist, besteht in folgendem. Man läßt eine 10° Bé starke Natronsalpeterlösung in ein System von Holzzellen einfließen, die durch poröse Diaphragmen getrennt sind und Anoden aus Bleiblöcken, Kathoden aus Kupferblechen besitzen. Die in der Kathodenabteilung entstehende Natronlauge und die in der Anodenabteilung hergestellte Bleinitratlösung werden getrennt abgezogen und in dem erforderlichen Verhältnis zusammengemischt. Hierbei entsteht einerseits Bleioxydhydrat, andererseits Natriumnitrat (Salpeter). Das Bleioxydhydrat wird mit Natriumbicarbonat zu basischem Bleicarbonat (Bleiweiß) und Natronhydrat laut folgender Gleichung umgesetzt:

$$3\,Pb(OH)_2 + 2\,NaHCO_3 = Pb(OH)_2,\ 2\,PbCO_3 + 2\,NaOH + 2\,H_2O.$$

Der Vorteil der Methode soll darin bestehen, daß das bei dieser Umsetzung entstehende Natronhydrat aus dem gleichzeitig gebildeten Bleiweiß alle Unreinigkeiten entfernt. Durch Einblasen von Kohlensäure in die vom Bleiweiß getrennte Ätznatronlösung werden diese Unreinigkeiten gefällt, während die entstehende Bicarbonatlösung wieder dem Betriebe zugeführt wird. Es können bei diesem Verfahren Bleiblöcke, wie sie von den Hütten kommen, direkt verwendet werden, ohne umgeschmolzen werden zu müssen. Das Verfahren wurde in größerem Maßstabe, täglich 250 kg Bleiweiß, ausgeübt, und ergab bei geringen Kosten ein Produkt von viel feinerer Beschaffenheit, daher größerer Deckkraft, als das nach dem holländischen Verfahren hergestellte.

Nach dem D. R.-P. Nr. 54 542 von Bleecker Tibbits wird so verfahren, daß man eine Bleielektrode elektrolytisch in einem aus Alkalinitrat bestehenden Elektrolyten auflöst, welcher Kohlendioxyd in freiwerdendem oder freiem Zustande enthält, wobei die durch die Elektrolyse bestehende Bleiverbindung in Form von basischem Bleicarbonat oder reinem Bleiweiß niedergeschlagen wird,

welches man dann fortnimmt, auswäscht und trocknet. Das elektrolytische Bad wird durch Auflösung von je 225 g Natriumnitrat und Ammoniumnitrat in 4,5 Liter Wasser und darauffolgende Sättigung der so erhaltenen Lösung mit Kohlendioxyd oder aus Salpetersäure und Natrium- und Ammoniumcarbonat hergestellt und in große hölzerne Behälter von etwa 40 cm Breite, 50 cm Länge und 60 bis 75 cm Tiefe gebracht, über welche Metallstangen quergelegt werden, an denen große, flache Bleiplatten von etwa 40 cm im Geviert und 2 bis 3 cm Dicke hängen. Diese Platten werden wechselweise mit dem positiven und negativen Pol einer kräftigen Dynamomaschine (wie solche in der Galvanoplastik Verwendung finden) verbunden und erhalten so einen beständigen elektrischen Strom, der alle paar Stunden umgekehrt wird, damit er auf sämtliche Platten gleichmäßig einwirkt. Zwischen diesen in der Lösung befindlichen Platten ist ein Rührwerk zum Aufrühren der Lösung angeordnet, so daß die durch den elektrischen Strom ausgeschiedenen Gase schnell wieder zusammengebracht werden können, um die Lösung beständig zu regenerieren; ein einfacher, nach vor- und rückwärts bewegter hölzerner Stock, der gleichzeitig auch das Blei, sowie es sich gebildet hat, von den Platten abfegt, genügt hierzu. Die Platten sind im Bade in Abständen von etwa 25 mm voneinander angeordnet. Während der elektrische Strom auf dieselben einwirkt, wird (durch eine Glasröhre) in den Boden des Behälters ein Strom von Kohlendioxyd in genügender Menge eingeführt, um das Bleihydroxyd, so schnell wie dasselbe sich bildet, zu fällen. Sobald sich im Behälter Bleiweiß in einer Schicht von etwa 25 cm Höhe angesammelt hat, wird dasselbe herausgenommen und die Flüssigkeit abgelassen, um von neuem verwendet zu werden, während das Bleiweiß nach zwei- bis dreimaligem Auswaschen und darauf erfolgtem Trocknen für den Gebrauch fertig ist. Die Stärke des elektrischen Stromes wird so reguliert, daß derselbe mit ungefähr 15 Amp. auf 900 qcm der Anodenoberfläche einwirkt. Der Ersatz des bei der Bildung des Bleicarbonathydrats verbrauchten Kohlendioxyds geschieht durch Zuleitung von durch Brennen von Kalkstein erzeugtem Gase. Beim Durchgange des elektrischen Stromes durch den aus Natrium- und Ammoniumnitrat in wässeriger Lösung hergestellten und mit Kohlendioxyd gesättigten Elektrolyten sind die an den Bleielektroden stattfindenden Reaktionen folgende: Bei der Zersetzung des Elektrolyts bildet sich an der Anode Stickstoffpentoxyd, Ozon und Sauerstoff, an der Kathode dagegen Natriumhydrat, Ammoniak und Wasserstoff. Die Bleianode wird durch das starke, oxydierend wirkende Stickstoffpentoxyd (N_2O_5) und Ozon angegriffen, das Stickstoffpentoxyd aber wird im Wasser zersetzt, um Salpetersäure (HNO_3) zu bilden. Während der stattfindenden doppelten Zersetzung bilden sich Salpetersäure (HNO_3) und Bleihydroxyd ($Pb[OH]_2$). Die Salpetersäure verbindet sich mit dem an der Kathode gebildeten freien Ammonium- und Natriumhydrat, um wieder Ammo-

nium- und Natriumnitrat zu bilden, während das Bleihydroxyd nach Verbindung mit dem vorhandenen freien Kohlendioxyd gefällt wird, um basisches Bleicarbonat, $2 PbOCO_2 + Pb(OH)_2$, zu bilden. Der Elektrolyt wird also trotz seiner Zersetzung durch die Elektrolyse infolge der stattfindenden chemischen Reaktionen wiedergewonnen, und man erleidet nur einen Verlust an Kohlendioxyd und Wasser, der aber leicht ersetzt werden kann. Von Zeit zu Zeit wird das Bleiweiß dann aus dem Behälter herausgenommen, gewaschen und getrocknet. Das Bad oder Elektrolyt kann stärker oder schwächer gemacht werden, je nach der Menge der Salze, die man in dem Lösungswasser auflöst, ohne daß dadurch das Endergebnis wesentlich geändert würde. Die Temperatur des Elektrolyts beträgt am besten 16° C.

Von E. V. Gardner ist folgende Einrichtung (D. R.-P. Nr. 25 239 und Nr. 34 616) getroffen worden. Die Kammer ist mit fensterartigen Öffnungen versehen, um den Verlauf des Prozesses beobachten zu können, und besitzt Gestelle zur Aufnahme von Blei, die mit Zinkblech beschlagen sind. Die Bleiplatten werden mittels Zinnstreifen untereinander und mit dem Gestell so verbunden, daß eine Art elektrischer Batterie entsteht; vor der Anbringung an den Gestellen werden die Bleiplatten mit Bleiacetat- oder Bleinitratlösung befeuchtet. Die Kammer wird mittels direkten Wasserdampfs auf 50° erwärmt und in dieselbe gleichzeitig Essigsäure oder Salpetersäure im dampfförmigen Zustande eingeleitet. Die Kammeratmosphäre muß stets in feinnebligem Zustande erhalten werden, was durch Regelung von Wasserdampf- und Säureeinströmung erzielt wird. Nach Verlauf von 48 Stunden wird während 2 Stunden Kohlensäure eingeleitet, dann wiederum 4 Stunden das Gemisch von Wasser- und Säuredämpfen, und so abwechselnd etwa zwei Wochen hindurch, bis der Prozeß beendet ist. Zum Schluß wird das Bleiweiß mittels Wasserdampf gewaschen und mit Heißluft getrocknet. Die Regelung der Temperatur, des Wasserdampf- und Säurezuflusses erfordert große praktische Übung, damit keine Monoxyd- oder Suboxydverbindungen entstehen.

Die Kammer, in welcher die Überführung des Bleies in Bleiweiß stattfindet, ist aus Ziegeln gemauert oder aus Schiefer oder einem anderen geeigneten Material hergestellt und mit einer Heizschlange oder irgend einer anderen geeigneten Heizvorrichtung versehen. Der Boden der Kammer und die Innenfläche der Decke derselben werden mit Zinn oder irgend einer anderen in bezug auf Blei elektronegativen Substanz bekleidet, welche jedoch so gewählt sein muß, daß sie der Einwirkung der bei dem Prozeß zur Verwendung kommenden Säuregase und Dämpfe zu widerstehen vermag. In gleicher Weise können auch die Seitenwände der Kammer ganz oder teilweise mit Zinn usw. bekleidet sein. Die einzelnen Teile der Zinn- oder sonstigen Bekleidung stehen mit dem Blei in elektrisch leitender Verbindung. Durch diese Einrichtung wird, besonders wenn

auch die Seitenwände mit der betreffenden Bekleidung versehen werden, eine äußerst kräftige und gleichmäßig elektrische Wirkung erzielt, welche die Überführung des metallischen Bleies in Bleiweiß wesentlich begünstigt. Statt der beschriebenen vollständigen Auskleidung der Kammern mit Zinn oder einem anderen zu Blei elektronegativen Stoff kann zur Erzielung der elektrischen Erregung auch folgende Einrichtung getroffen werden. In der Kammer werden in verschiedenen Höhenlagen Gefäße mit Wasser oder Säurelösungen angebracht, und in diese Stücke von Graphit, Koks oder anderen zu Blei elektronegativen Stoffen eingelegt und mit dem in Bleiweiß überzuführenden Blei durch Platin-, Zinn- oder andere geeignete Leitungsdrähte verbunden. Es entstehen auf diese Weise gewissermaßen eine Anzahl galvanischer Elemente in der Kammer, wodurch eine äußerst energische elektrische Erregung hervorgerufen wird, welche das Blei als positiven Pol für die Einwirkung der zur Überführung dienenden Gase und Dämpfe äußerst empfänglich macht. Diese Wasser- oder Säurebehälter können auch gleich dazu dienen, die unten am Boden in die Kammer eintretenden Gase und Dämpfe in den oberen Teilen der Kammer genügend feucht und kühl zu halten, so daß ihre Wirkungsweise ungeschwächt in allen Teilen der Kammer eine gleichmäßige bleibt. Die Behälter sind hierzu in dem Maße der Verdunstung beständig mit frischem Wasser oder solcher Säurelösung zu speisen, wie sie zur Erzeugung der die Bildung des Bleiweiß veranlassenden Gase und Dämpfe benutzt wird. Bei einer dritten Art und Weise der Anordnung der zu Blei elektronegativen Stoffe erhält das zur Verwendung kommende Blei zweckmäßig die Form dünner Platten oder rostartiger Gitter oder einfacher Rahmen. Je eine bestimmte Anzahl dieser Platten usw. wird zu einem Paket vereinigt, und zwar in der Weise, daß die unterste Platte jedes Pakets auf einem Rahmen aus Holz oder anderem geeigneten Material ruht, welcher mit Zinn oder einer anderen zu Blei elektronegativen Substanz bekleidet ist, und auf diese unterste Bleiplatte, sowie zwischen alle folgenden Platten zwei oder mehr aus geeignetem Material bestehende, ebenfalls mit Zinn bekleidete Stäbe gelegt werden, so daß zwischen sämtlichen Bleiplatten usw. ein genügend freier Zwischenraum für den freien Durchtritt der feuchten Gase und Dämpfe vorhanden ist und jedes Paket somit eine Art Voltasche Säule bildet. Anstatt der mit Zinn überzogenen Stäbe können auch solche aus Kohle, Graphit oder ähnlichem elektronegativen Material ohne Zinnbekleidung benutzt werden. Jedes derart zusammengestellte Paket kann ungefähr zwei bis vier Dutzend Bleiplatten enthalten, und mit diesen Paketen wird nun die Kammer in irgend einer geeigneten Weise gefüllt. Es ist jedoch zweckmäßig, eine gewisse Anzahl der Pakete, etwa vier, sechs oder acht derselben, mittels eines Rahmens immer zu einem größeren Ballen zu vereinigen, um auf diese Weise das Füllen und Leeren der Kammer zu erleichtern und zu beschleunigen. Diese letzterwähnten

Rahmen bestehen aus Holz und sind teilweise ebenfalls mit Zinn bekleidet. Bekanntlich haben die zur Bleiweißfabrikation benutzten Bleiplatten nur eine Stärke von 1 bis 5 mm, so daß dieselben immer wieder eingeschmolzen werden müssen, sobald ein einmaliger Bleiweißbezug von denselben abgeklopft worden ist. Dieses häufige Einschmelzen verursacht natürlich Kosten und Zeitverlust, und es sollen deshalb im vorliegenden Falle Platten, Gitter oder Rahmen von 20 bis 25 mm Dicke zur Anwendung kommen. Es wird hierdurch der Vorteil erreicht, daß die Platten usw. nach dem Abklopfen des Bleiweißes ohne weiteres noch mehrere Male zur Fabrikation von Bleiweiß benutzt werden können und erst nach wiederholter Benutzung ein Einschmelzen erforderlich wird.

6. Anwendung und Prüfung des Bleiweißes.

Das Bleiweiß wird sowohl als Wasser- wie auch als Ölfarbe angewendet. Als Ölfarbe übertrifft es alle anderen weißen Farben, wenn es rein ist. Es kann als Ölfarbe mit Leinöl, Mohnöl, Nußöl, fetten Lackfirnissen verstrichen werden. Die Anstriche sind milchweiß, wenn der Firnis oder das Öl nicht gefärbt ist. In dunkeln Räumen mit Öl verstrichen, wird es oft hinterher gelb; dieses kommt jedoch nicht vom Bleiweiß, sondern vom Öl; auch bleichen solche gelbgewordenen Anstriche wieder aus, wenn gelegentlich das Licht wieder einwirken kann. Die Bleiweißanstriche, zu welchen reine Luft und das volle Tages- oder Sonnenlicht Zutritt hat, halten sich sehr gut und bleiben blendend weiß. In dunkeln Räumen ist das Zinkweiß vorzuziehen, da es mit Öl weniger leicht gelb und auch nicht von schwefelwasserstoffhaltigen Ausdünstungen und Gasen gebräunt wird.

Das Anreiben von Bleiweiß in Öl oder Ölfirnis geschieht auf zweierlei Weise. Es wird trocken angerieben wie jede andere trockene Ölfarbe, und diese Methode befolgen gewöhnlich die Maler, wenn sie die Farbe selbst bereiten. In den Bleiweißfabriken dagegen wird der ungetrocknete wasserhaltige Teig mit dem Öl angerührt und tüchtig verarbeitet, wobei das Öl an die Stelle des Wassers tritt und letzteres abscheidet. Der Teig wird so lange geknetet, bis er dick genug und gleichförmig ist, dann mit Wasser abgewaschen, etwa noch durch ein paar Steinwalzen passiert, und so in steifer Butterform als „Bleiweiß in Öl“ zum Verkauf verpackt.

Das Verreiben des nassen Bleiweißes mit einem großen Überschuß von Öl bietet den Übelstand, daß die Entfettung des Wassers nicht vollkommen gelingt. Es bleiben vielmehr in dem Gemisch von Bleiweiß und Öl stets Wassermengen zurück, die zwar verhältnismäßig gering sind, aber immerhin genügen, um die Deckkraft und Streichfähigkeit ganz bedeutend herabzusetzen. Ein weiterer Übelstand liegt darin, daß die Mischung von Öl und Bleiweiß einen außerordentlich hohen Ölgehalt haben muß, wenn die Trennung der

Mischung von dem Wasser stattfinden soll, und daß daher nur Mischungen von hohem Öl- und geringem Bleiweißgehalt erzeugt werden konnten. Infolge dieser Übelstände wurde die Entfernung des Wassers durch einen Ölüberschuß praktisch nicht angewendet, obgleich die beim Trocknen und Mahlen des Bleiweißes auftretenden Übelstände durch das Verfahren vermieden werden. Zur Entfernung der in der Bleiweißölmischung verbliebenen geringen Wassermengen ist vorgeschlagen worden [s. englische Patentschrift (1895) Nr. 23 969], die erhaltene Mischung von Bleiweiß und Öl auf Temperaturen zwischen 65 und 121° C zu erwärmen. Dieses Verfahren vermag den angegebenen Zweck nicht vollständig zu erfüllen, weil besonders bei Anwendung solch hoher Temperaturen, die zur schnellen Entfernung des Wassers unbedingt notwendig ist, das Produkt leicht mißfarbig wird und deshalb der aus Öl und getrocknetem und gemahlenem Bleiweiß hergestellten Mischung gegenüber bedeutend minderwertiger ist. Des ferneren kann durch Erhitzen der Bleiweißölmischung der schädliche Überschuß an Öl nicht beseitigt werden, wenn es auch gelingen sollte, den Wasserrest auf diese Weise ohne schädliche Nebenwirkung zu entfernen.

Das Verfahren von Sanderson (D. R.-P. Nr. 111 820) soll die gekennzeichneten Übelstände vermeiden und gestattet, eine Mischung von Öl und Bleiweiß zu erhalten, welche sowohl in Farbe, wie Deckkraft und Streichfähigkeit der aus trockenem Bleiweiß und Öl erhaltenen Mischung durchaus gleichwertig ist, während die Trocknung und Mahlung vermieden wird. Weiter ist in der fertigen Mischung von Bleiweiß und Öl ein Ölüberschuß nicht vorhanden. Das Verfahren gestattet außerdem auch eine derartige Abänderung, daß die Entfernung der Mutterlauge aus dem gefällten Bleiweiß durch Auswaschen mit Wasser vor der Behandlung mit Öl unterbleiben kann. Das Verfahren beruht auf der Beobachtung, daß die noch wasserhaltige Bleiweißölmischung, wie sie bei der Entfernung der Hauptmenge von Wasser aus dem durch Fällung und Auswaschen gewonnenen nassen Bleiweiß vermittelst Öles gewonnen wird, die geringen Wassermengen verliert, wenn die Mischung gepreßt oder zentrifugiert wird. Die Ausführung des Verfahrens geschieht in folgender Weise: Das in neutraler oder saurer Lösung, beispielsweise nach dem D. R.-P. Nr. 97 107, gefällte Bleiweiß wird von der Mutterlauge mechanisch getrennt, worauf die Entfernung der anhaftenden Reste der Mutterlauge durch Waschen mit Wasser erfolgt. Hierauf wird die größte Menge des vorhandenen Wassers durch Zusatz von Öl abgeschieden und entfernt. Die noch kleine Mengen Wasser und einen großen Überschuß von Öl enthaltende Mischung von Bleiweiß und Öl wird nunmehr einem Drucke unterworfen, indem man die Mischung entweder in hydraulischen Pressen oder in Zentrifugen behandelt. Hierdurch werden die letzten Wasserreste entfernt, und gleichzeitig wird die Möglichkeit gegeben, Produkte von geringem Ölgehalte zu erhalten, ohne daß irgendwelche Stellen der Masse vollkommen

trocken sind, wodurch eine Mahlung erforderlich werden würde. Es ist hierbei nicht notwendig, die Mutterlauge durch Waschen mit Wasser aus dem gefällten Bleiweiß zu entfernen, vielmehr kann die durch Fällung erhaltene Mischung von Bleiweiß und Mutterlauge unmittelbar mit Öl behandelt werden. Hierdurch wird das Darstellungsverfahren wesentlich vereinfacht und verbilligt, indem das zeitraubende und teuere Auswaschen unterbleiben kann.

Für den Kaufmann und Konsumenten ist es von Wichtigkeit, zu wissen, ob er reine Sorten von Bleiweiß erhält, wenn er sie als solche bezahlt, und bei gemischten Sorten, ob er sie nicht unverhältnismäßig teuer nach dem Gehalt an reinem Bleiweiß bezahle. Es gibt einfache Mittel, dies zu erfahren, die ich hier anführen werde.

a) Bei trockenen Bleiweißen.

Man wägt sich 10 g des zu prüfenden trockenen Bleiweißes auf einer empfindlichen Wage ab, bringt sie in ein Glas, gießt etwa 50 ccm Wasser hinzu und nach und nach so viel chemisch reine Salpetersäure, als ein neuer Zusatz davon noch Aufbrausen verursacht. Hört dieses Aufbrausen nach erneuertem Zusatz und beim Umrühren mit einem Glasstabe völlig auf, und hat bei vorgenommener Verdünnung mit reinem, destilliertem Wasser sich nicht alles gelöst, so war das Bleiweiß nicht rein. Eine kleine Trübung kann unberücksichtigt bleiben, wenn man Brunnenwasser statt destillierten Wassers angewendet hat, da dessen Gehalt an schwefelsauren Salzen, Gips usw. stets eine Trübung in der Bleilösung hervorbringt. Sie bedeutet aber auch bei Anwendung von destilliertem Wasser in jedem Falle nur eine geringe zufällige Verunreinigung durch die angewendete Arbeitsmethode, z. B. das Mahlen usw., und eine solche wird sich bei fast allen Bleiweißen finden. Bleibt dagegen ein beträchtlicherer Bodensatz, oder entsteht ein solcher nach jedesmaligem Umrühren wieder, was auf einen schweren unlöslichen Körper deutet, so ist das Bleiweiß gewöhnlich mit Schwerspat versetzt, dessen Quantität nun zu ermitteln ist. Man wägt nun auf derselben Wage ein kleines Filter von weißem Fließpapier ab, schneidet es so zu, daß es eine gerade Anzahl Centigramme wiegt und notiert sich diese als Tara. Durch dieses Filter, das man in einen Glastrichter einsetzt, filtriert man nun erst die helle Flüssigkeit ab, gießt das trübe Ungelöste nach, und spült alles am Glase hängende mit Wasser nach, wäscht nachher noch durch Aufgießen von Wasser auf das Filter mehrere Male wiederholt aus, und trocknet dann das Filter mit dem darauf gebliebenen unlöslichen Rückstande an einem warmen Orte so lange, bis dasselbe beim Umrühren das Geräusch trockenen Papiers von sich gibt und der Inhalt in ein Pulver zerfällt. Man wägt nun das Filter mit dem darin befindlichen, völlig trockenen Rückstande, und zieht dann die Tara von dem so gefundenen Gewichte des Ganzen ab. Die Differenz ergibt das Gewicht des Schwerspats, welcher in 10 g des zur Untersuchung verwendeten

Bleiweißes enthalten ist, so daß je 1 dcg jenes unlöslichen Rückstandes je 1 Proz. Schwerspatgehalt des Bleiweißes entspricht.

Bei dieser Untersuchung ist allerdings angenommen, daß das bei der Behandlung mit Salpetersäure unlöslich gebliebene lediglich gemahlener Schwerspat sei; es könnte auch ein anderer weißer Körper sein, doch genügt es schon, hierdurch ermittelt zu haben, das Bleiweiß sei gemischt und wieviel der Zusatz beträgt. Was der Zusatz sonst noch sein kann, interessiert mehr den Chemiker als Kaufmann und Konsumenten; ich übergehe daher, wie derselbe weiter auf seine Natur zu untersuchen wäre. Andererseits kann das Bleiweiß — doch ist dieser Zusatz viel schlechter — entweder neben dem Schwerspat oder allein mit Kreide oder gemahlenem Kalkspat versetzt sein, was jedoch nicht leicht vorkommt, weil das so versetzte Bleiweiß für ein gleiches Gewicht letzterer Zusätze viel mehr an seiner weißen Farbe einbüßt, als es mit Schwerspat geschehen würde. Wenn dieser Zusatz im Bleiweiß vorkommt und kein anderer, so löst er sich mit dem Bleiweiß in der Salpetersäure auf. Wenn die Auflösung erfolgt ist, leitet man einen Strom Schwefelwasserstoffgas in die Flüssigkeit, bis eine von dem dabei entstehenden, erst braunen, dann schwarzen Niederschlage abfiltrierte Probe der Flüssigkeit mit demselben Gase keinen weiteren Niederschlag mehr hervorbringt. Zu diesem Versuche verwendet man eine geringe Menge des zu untersuchenden Bleiweißes, damit man nicht eine so große Menge des Gases anzuwenden nötig hat. Man filtriert nun die Flüssigkeit von dem aus Schwefelblei (PbS) bestehenden Niederschlage in ein Becherglas ab, indem man zugleich den letzteren auf dem Filter etwas nachwäscht und das abgelaufene Waschwasser mit jener Flüssigkeit vereinigt. Ist nun Kreide oder Kalkspat im Bleiweiß vorhanden gewesen, so gibt die abfiltrierte Flüssigkeit mit einer wässerigen Auflösung von reiner kristallisierter Soda einen weißen Niederschlag. Es wird so viel dieser aus 1 Tl. Soda in 10 Tln. destillierten Wassers bereiteten Lösung zugesetzt, bis dieselbe keine Fällung mehr verursacht, d. h. bis in der über dem in Ruhe abgesetzten weißen Niederschlage stehenden, klaren Flüssigkeit durch ferneren, tropfenweisen Zusatz von Sodalösung keine Trübung mehr hervorgerufen wird. Der entstandene Niederschlag wird nun auf einem gewogenen Filter abfiltriert und so lange mit destilliertem Wasser ausgewaschen, bis das ablaufende Wasser keinen Fleck mehr auf einem Platinblech hinterläßt, wenn man eine Probe jenes Wassers darauf rasch trocknet. Der ausgewaschene Niederschlag ergibt, vollkommen getrocknet und hierauf gewogen, ziemlich genau das Gewicht der Kreide oder des Kalkspats, die in dem untersuchten Bleiweiß enthalten war, woraus sich dann der Prozentgehalt berechnen läßt.

b) Bei Bleiweißen in Öl.

Ist das Bleiweiß in Öl angerieben, so tut man am besten, sich etwa 10 g davon abzuwägen, dasselbe in einem kleinen Glaskolben mit Äther zu schütteln,

diesen dann abzufiltrieren, das Filter erst mit Äther, dann mit Alkohol und zuletzt mit Wasser zu waschen. Man trocknet den Rückstand, welcher nach Abrechnung des Filtergewichts jedenfalls weniger als 10 g wiegt. Die Differenz gibt das Gewicht des vorhandenen Öls an. Man wägt sich nun etwa 5 g dieses Rückstandes vom trockenen Bleiweiß ab, und untersucht denselben nach dem unter a) angegebenen Verfahren, wodurch man die dort erwähnten Zusätze ermitteln und in ihrem prozentualen Betrage berechnen kann.

Manche Maler ziehen das trockene, nicht in Öl angeriebene Bleiweiß dem Bleiweiß in Öl aus dem Grunde vor, weil sie ersteres nach Methode a) auf leichte Weise wenigstens annähernd genau prüfen können, letzteres aber nicht, oder doch nur mit viel Zeitaufwand und bei Anwendung lästiger und ungewohnter Manipulationen. Wenn dieser Grund als ein zutreffender anzuerkennen ist, so gibt es gleichwohl ein Mittel, um auch ohne das lästige chemische Verfahren auf praktischem Wege den Wert des Bleiweißes, sowohl des trockenen, wie des in Öl abgeriebenen, ebenso genau zu ermitteln, wie durch die obigen chemischen Analysen.

Zu diesem Behufe läßt man sich gehobelte Brettstückchen von einerlei Holz und Farbe, am besten von Buchenholz, anfertigen, die alle eine gleich große Oberfläche haben, z. B. 12 cm lang und 7 cm breit sind. Man wägt dann z. B. 5 cg trockenes, reines Bleiweiß ab, vermischt es mit 1 cg Öl, und reibt es auf einer Glastafel fein, worauf man es mit einigen Tropfen Terpentinöl auf ein solches Brettchen streicht. Ebenso verfährt man mit dem zu prüfenden Bleiweiß. Aus der Deckkraft und der Farbe der beiden Waren wird man leicht einen Schluß ziehen können hinsichtlich ihres gegenseitigen Wertverhältnisses. Hat man ein versetztes Bleiweiß gekauft, so wird dieses auf die nämliche Weise mit einem selbst angefertigten Gemische in Vergleich gestellt, und man wird dann ziemlich genau beurteilen können, ob die zu prüfende Ware ebensogut, schlechter oder besser als die Ware von bekanntem Gehalte ist. Sind die zu vergleichenden Bleiweiße in Öl angerieben, so sind nur gleich große Quantitäten davon abzuwägen, mit gleichviel Tropfen Terpentinöl zu verdünnen und aufzustreichen, wozu man sich ganz kleiner Haarpinsel bedient, welche man nach dem Gebrauche jedesmal in Terpentinöl auswäscht, damit sie nicht hart und unbrauchbar werden.

7. Schieferweiß, Kremserweiß (Kremnitzerweiß).

Schieferweiß nennt man den Bleikalk, wie er bei der holländischen Bleiweißfabrikationsmethode von den Bleiplatten in schieferähnlichen weißen Blättchen abgeklopft wird. In dieser Form kann es nicht durch Zusätze gemengt oder verfälscht sein, und es ist dies wohl der Grund, warum es seinerzeit als besonders gute Ware gesucht und bekannt war, denn man erkannte seine Reinheit von Beimengungen an dem äußeren Ansehen.

Kremserweiß ist ein sehr hartes, reines Bleiweiß, das in viereckigen, tönernen Formen getrocknet wird, deren Gestalt es dann annimmt. Außer dem auf französische Weise hergestellten Bleiweiß nimmt jeder fein gemahlene und nicht gewaschene Bleikalk beim langsamen Trocknen zwar denselben glasigen oder glatten Bruch an, wie das Kremserweiß ihn zeigt. Aber die Farbe der anderen Bleiweißsorten ist nicht so weiß wie diejenige des Kremserweißes, teils weil das in Klagenfurt angewendete Blei seiner Reinheit wegen überhaupt das reinste und schönste Bleiweiß gibt, teils weil bei den anderen Darstellungsmethoden außer der in den Dampfloogen nicht dieselbe Reinlichkeit herrschen kann. In Klagenfurt und den übrigen Fabriken Kärntens hat man zur Darstellung des Kremserweißes nichts nötig, als den sich vom Blei ablösenden, leicht erweichenden Bleikalk abzuschlämmen, den erzielten feinen Bleiweißschlamm, nachdem er durch Stehen hinreichend dick geworden ist, in die erwähnten Formen zu füllen, trocknen zu lassen und weiter so zu behandeln, wie oben beim Formen der Farben angegeben ist.

Aus dem aus den Dampfloogen kommenden Bleikalke, selbst von den unreinen Sorten Harzer Blei herrührend, die jedoch schwerer zerfressen werden als das viel reinere, dem Villacher Blei nahekommende englische Blaquet- oder Tarnowitzer Blei, welche letzteren selbst nach der holländischen Methode sehr schöne weiße Waren liefern, läßt sich ebenfalls ein mit den anderen Sorten konkurrierendes Kremserweiß herstellen. Zu diesem Behufe entfernt man nach dem Schlämmen erst die früher erwähnte grüne, essigsaures Bleioxyd und Kupferoxyd enthaltende Lauge, rührt die Masse wieder mit Wasser auf und versetzt sie mit einigen Eimern reinen Branntweinessigs. Der Erfolg ist, daß sich auf der Oberfläche ein grauer Schaum erhebt, die Flüssigkeit aber nach dem Absetzen wie durch Ruß getrübt erscheint. Dies ist auch der Fall, und der Ruß rührt von der in die Loogen eingeleiteten Kohlensäure her, die diesen Ruß in dem Falle mit sich führt, wenn dieselbe durch Verbrennung von Kohlen hergestellt ist. Man entfernt den Schaum und die rußhaltige Flüssigkeit, und wiederholt dieses Verfahren noch einige Male mit neuem Essig. Man läßt dann den Brei durch Stehen sich verdicken und absetzen, und wenn er dick genug ist, versetzt man ihn unter starkem Umrühren mit einer heißen, starken Auflösung von Bleizucker, wodurch er noch viel dicker wird und in den Formen zu schönem Kremserweiß mit glasigem Bruch austrocknet. Jener Rußgehalt des Dampfloogenbleiweißes ist auch insofern ein besonderer Übelstand für die Verarbeitung dieser Bleiweißsorte zu Kremserweiß, als bei dem obigen Reinigungsverfahren mittels Essigs zugleich Blei aufgelöst wird. Die hierdurch gewonnenen Bleilösungen lassen sich, ebenso wie die früher angeführten, beim Abschlämmen erhaltenen grünen, kupferhaltigen Bleilösungen, allerdings anderweit verwerten, z. B. auch zur Darstellung von Chromgelben anwenden, allein dann müssen sie durch Kohlen-

schichten filtriert werden, um den Ruß zurückzuhalten, was bei der Menge von Flüssigkeit, die hierbei erhalten wird, mit Schwierigkeiten verbunden ist.

Bleireste, Bleiabfälle. Ihre Verarbeitung. Bei allen Methoden der Bleiweißfabrikation, wo metallisches Blei verkalkt wird, bleibt ein Teil des letzteren in verschiedener Gestalt bei der Verarbeitung des erhaltenen Bleikalks zurück, meistens in der Form dünner Blättchen, Graupen usw. Nach ihrem Trocknen, wenn sie naß gewesen sind, werden sie in den meisten Fabriken mit frischem Blei oder für sich umgeschmolzen, um diesen Bleiresten die bei der daselbst angewandten Fabrikationsmethode übliche und für die Loogen passende Form zu geben. So einfach eine solche Verarbeitung einerseits erscheint, so wenig vorteilhaft ist dieselbe andererseits deswegen, weil bei diesem Umschmelzen viel Bleiasche entsteht. Ist die Bleiweißfabrik nicht mit einer Farbenfabrik oder anderen Fabrik vereinigt, welche Bleioxyd verwendet, so ist man genötigt, die Bleiasche zu sammeln und sie dann in einem kleinen Schachtofen zu Blei zu reduzieren, oder sie auf einer naheliegenden Hütte reduzieren zu lassen, nachdem man eine größere Partie davon gesammelt hat. Man ist dann also gezwungen — und darin liegt namentlich der Nachteil — ein nicht unbeträchtliches Kapital in diesen Bleiabfällen längere Zeit unbenutzt liegen zu lassen.

Gentele hat für alle diese Methoden der Bleiweißfabrikation, bei denen solche Bleireste früher umgeschmolzen wurden, eine Methode eingeführt, die Bleigraupen und Abfälle direkt zu verkalken, wodurch die Produktion von Bleiasche auf diejenige geringe Quantität, welche beim ersten Schmelzen der Bleiblöcke abfällt, eingeschränkt bleibt. Sie besteht in folgendem:

Man läßt sich auf hölzerne vierkantige Rahmen Geflechte von Weide oder Rotting anfertigen, wie sie für grobe Siebe gemacht werden und gebräuchlich sind. In diese füllt man eine locker gelegte, etwa zwei Zoll hohe Schicht solcher Graupen. Belegt man bei der holländischen Methode die Oberfläche der Töpfe mit so gefüllten Rahmen, oder bringt man sie in die Gestelle der übrigen Loogen, in denen sonst Blei aufgehängt wird, so werden die Bleireste fast vollständig zerfressen. Es genügt nicht, die Bleireste auf Bretter statt auf Geflechte zu legen, denn der Erfolg ist in diesem Falle nur ein ganz geringer, weil dann die Dämpfe und Gase nicht hinreichend Gelegenheit haben, die Masse zu durchziehen. Über diejenigen Bleireste, welche bei der Fabrikation nach französischer Methode entstehen, ist das Nötige schon früher angeführt.

Wir haben nun noch der Krankheit zu erwähnen, welcher alle Personen zuweilen ausgesetzt sind, die sich wie die Fabrikarbeiter in Bleiweißfabriken, oder, wie die Maler, mit dessen Verarbeitung beschäftigen. Die Krankheit trifft meistens diejenigen Personen, welche viel in einer bleiweißstaubhaltigen Atmosphäre arbeiten, nicht diejenigen, welche nur mit nassem Bleiweiß umgehen. Letztere können jedoch ebenso davon befallen werden, wenn sie ihre Kleider mit

nassem Bleiweiß beschmutzen. Die Bleiweißmasse trocknet auf den Kleidern, und es entsteht dann bei jeder Bewegung der letzteren Bleiweißstaub. Die Fabrikarbeiter mit so beschmutzten Kleidern leben also nicht bloß in der Fabrik oder den Arbeitslokalen in einer Atmosphäre von Bleiweißstaub, sondern auch außerhalb, sie bringen den Staub an ihren Kleidern mit nach Hause, verbreiten ihn daselbst und machen ihn daher in ihrer Umgebung kontinuierlich.

In den Arbeitslokalen ist es aus Gesundheitsrücksichten nützlich und das Gewissen gebietet es, dahin zu wirken, daß jeder vermeidbare Bleiweißstaub auch wirklich vermieden werde, und alle Arbeiten soweit als möglich auf nassem Wege vorgenommen werden. Der Staub kann sehr vermindert werden, wenn man die Fußböden der Lokale naß hält, was außer in den Trockenräumen überall möglich ist, und daß man sie öfters wäscht, wenn das Naßhalten nicht tunlich ist. In letzterem Falle wird doch der feine Staub entfernt, der sich auf den Boden senkt und bei jedem Schritt der Arbeiter sonst aufgerührt werden würde, um hierdurch die Atmosphäre noch mehr damit zu verunreinigen.

Kann man die Arbeiter gewöhnen, daß sie, bevor sie die Arbeitslokale verlassen, sich in einem staubfreien Lokale wohl waschen und vor dem Nachhausegehen frische und reine Kleider anziehen, so ist das sehr zweckmäßig, weil dann ihre Wohnungen nicht ebenfalls vergiftet werden. Ihre Arbeitskleider müssen sie wenigstens jede Woche gut waschen und abspülen, damit der Staub darin sich nicht anhäufe und bis aufs Hemd dringe. Man muß sie gleichfalls daran gewöhnen, keine Speisen mit in die Arbeitslokale zu bringen und hier zu verzehren, da sich darin leicht Staub darauf absetzt, den sie dann mit verzehren würden.

Das Bleiweiß scheint dadurch giftig zu wirken, daß es dem Körper nach und nach das Fett entzieht, welches es sehr begierig aufnimmt. Genießen die Arbeiter alkoholische Getränke, so wird das Übel ärger, da dieselben für das Fett ein Lösungsmittel in mehr oder minder hohem Grade abgeben. Genießen sie aber fette Speisen in einer Menge, die hinreicht, den Bleistaub, den der Körper aufnimmt, mit Fett zu verbinden, ohne daß er es dem Körper zu entziehen braucht, so ist dies das beste Mittel, die Gedärme vor Entfettung zu bewahren, und das beste Mittel gegen die eigentliche Bleikrankheit, die sog. Bleikolik. Die letztere scheint immer dann einzutreten, wenn die Gedärme in hohem Grade entfettet sind und hierdurch einerseits ihre natürliche Schlüpfrigkeit zu sehr vermindert, andererseits Gelegenheit gegeben ist, mittels Diffusion durch die fettärmere Darmhaut dem Darminhalte die ihm eigentümlichen wässerigen Flüssigkeiten zu entziehen, also dessen Inhalt in abnormer Weise auszutrocknen.

Diejenigen Vorbeugungsmittel gegen die Krankheit, wodurch man das Bleiweiß, das der Körper aufgenommen hat, durch Genuß von und Waschen

mit Flüssigkeiten in andere Bleiverbindungen überführen will, verhüten die Krankheit nicht mit der Sicherheit, wie die Befolgung obiger Regeln und der Genuß fetter Speisen. Denn jene Präventivmittel erzeugen durch chemische Umwandlung des Bleiweißes zwar andere, unlösliche Bleiverbindungen im Körper; aber die letzteren haben doch die obenerwähnte schädliche Eigenschaft, welche mehr oder weniger allen in Wasser unlöslichen Bleiverbindungen eigentümlich ist, mit dem Bleiweiß gemein, nämlich die Eigenschaft, sich mechanisch mit Ölen und Fetten zu vereinigen und dabei Wasser abzuscheiden. Als fette Speise ist namentlich unter anderem die frische Milch zum Genuß zu empfehlen, welche das Fett in fein zerteiltem Zustande als Emulsion enthält, also am meisten geeignet ist, Berührungspunkte für den verschluckten Bleiweißstaub darzubieten. Fabriken, welche den Arbeitern die nötige Portion frischer Milch täglich anschaffen, vermeiden die Kosten der Experimente der Ärzte und der Apotheke, und sind allen übrigen Unannehmlichkeiten wegen eintretender Krankheit der Arbeiter auf eine recht wohlfeile Weise enthoben.

Für diejenigen Arbeiter bei den Malern, welche das Abreiben des Bleiweißes in Öl besorgen, gelten ebenfalls die oben angeführten Regeln. Diese Arbeiter ziehen sich jene Krankheiten ebenfalls nur durch den Staub zu, welchem sie beim Beginnen des Reibens ausgesetzt sind, bis das anfangs trockene Bleiweiß so weit mit Öl angemacht ist, daß das Stäuben aufhört. Diesen Professionisten ist der Gebrauch des bereits in Öl angeriebenen Bleiweißes, wie es die Fabriken liefern, auch schon deswegen zu empfehlen. Sie können dasselbe selbst niemals billiger herstellen, vereinfachen aber ihr Geschäft sehr und sind dann der Gefahr, daß sie oder ihre Arbeiter der Bleikolik anheimfallen, überhoben. Es ist eine schlechte Ökonomie mancher Maler, nur um Lehrlinge zu beschäftigen, die letzteren Bleiweiß reiben zu lassen, und vielleicht ihre Gesundheit zu ruinieren. Die hierauf verwendete Zeit können die Lehrlinge besser in einer Schule anwenden, was ihrem Meister später zugute kommt; und geschieht jene Arbeit des Bleiweißabreibens deswegen, damit der Maler sicher sei, daß sein geriebenes Bleiweiß gut oder rein ist, so sind oben die Mittel angegeben, wie er gekaufte in Öl abgeriebene Ware prüfen kann. Er erhält auch in dem Falle reine Ware von jeder Fabrik zu billigerem Preise, als er sie selbst herstellen kann, wenn er sich **ausdrücklich reine Ware** bedingt oder solche bestellt.

B. Sonstige weiße Bleifarben.

1. **Metallweiß. Mühlhausener Weiß, schwefelsaures Blei,** $PbSO_4$.

In reinem Zustande ist **schwefelsaures Bleioxyd** ein rein weißes Pulver von demselben Aussehen, wie Bleiweiß. Es ist der getrocknete pulverige Niederschlag, der immer entsteht, wenn ein Bleisalz in wässeriger Lösung mit

Schwefelsäure oder einem löslichen schwefelsauren Salze zusammengebracht wird. Der Niederschlag ist sehr schwer und muß gut ausgewaschen werden.

Da es eigentlich nicht als Malerfarbe gebraucht wird, weil es nicht viel besser deckt als Kreide oder Schwerspat, aber viel teurer zu stehen kommt, als letztere Materialien, so gelangt das schwefelsaure Bleioxyd nicht häufig in den Handel und wird als Farbe nur zur Siegellackfabrikation verwendet, wofür eine bessere nicht zu haben ist. Es wird daher wohl selten in einer Farbenfabrik absichtlich hergestellt. Dagegen wird es sehr häufig bei anderen chemischen Fabrikationen als Nebenprodukt gewonnen. Kann man von solchen Fabriken, welche dieses Produkt nicht zu eigenen Zwecken benutzen können, das schwefelsaure Bleioxyd in reinem Zustande naß oder trocken für billigen Preis erhalten, so ist dasselbe auch in der Farbenfabrikation zur Darstellung einiger Farben, statt anderer theurerer Bleisalze, oft mit Vorteil anwendbar; es muß dann aber erst von der gewöhnlich noch anhängenden freien Schwefelsäure durch Neutralisation derselben mit kohlensaurem Natron und öfteres Auswaschen befreit werden.

Das schwefelsaure Bleioxyd besteht in 100 Tln. aus:

73,65 Bleioxyd und
26,35 Schwefelsäure.

Es ist unlöslich in Wasser, löst sich aber in konzentrierter warmer Salzsäure zu einer Flüssigkeit, welche im unverdünnten Zustande Chlorblei anschießen, aber beim Verdünen mit Wasser das schwefelsaure Bleioxyd wieder niederfallen läßt. Es löst sich ferner in einigen Ammoniaksalzen und zersetzt sich, mit kohlensauren Alkalien digeriert, teilweise in kohlensaures Bleioxyd, mit neutralem, chromsaurem Kali aber in Chromgelb (s. das letztere), daher es auch zur Chromgelbbereitung verwendet werden kann. Obwohl das schwefelsaure Bleioxyd ferner als Beimischung zu geringeren Sorten Bleiweiß und anderen Farben, oder zu Wasserfarbe gebraucht werden könnte, so wird es doch, weil es keine Eigenschaften besitzt, die eine fabrikmäßige Darstellung lohnen, nur zufällig benutzt, wenn es als Nebenprodukt erhalten wird oder sich bei seiner Bildung anderen Farben von selbst beimengt.

Schwefelsaures Bleioxyd löst sich nicht in Salpetersäure, aber, wie gesagt, in konzentrierter Salzsäure. Mit Schwefelammonium färbt es sich schwarz, mit neutralem, chromsaurem Kali gelb, mit diesem und Ätzlauge rot. Es ist daher leicht von Schwerspat und Bleiweiß zu unterscheiden, denen es nach Schwere und Ansehen gleicht.

Bei der Giftigkeit des Bleiweißes und den Bestrebungen einiger Staaten (Frankreich), seinen Gebrauch gänzlich zu verbieten, andererseits bei der großen Billigkeit des Bleisulfats, hat es in letzter Zeit nicht an Bestrebungen gefehlt, aus ihm ein Ersatzmittel für Bleiweiß zu machen. Von diesen Vorschlägen seien folgende erwähnt.

Nach Carter und Mariott werden 100 Tle. Bleiglätte mit 25 Tln. Kochsalz zusammengemahlen und, nachdem die Umsetzung erfolgt ist, mit 5 Tln. Schwefelsäure versetzt. Es dürfte unter diesen Umständen basisches Bleisulfat entstehen.

Bell und Fell rösten fein gepulverte, reine Bleierze in Flammöfen, lösen sie in verdünnter Salpetersäure (1 : 3) und fällen mit Schwefelsäure derart, daß ein Teil des Bleies unausgefällt bleibt; dadurch wird ein Überschuß von Schwefelsäure vermieden, der bei der Weiterverwendung der wiedergewonnenen Salpetersäure hinderlich sein würde. Statt der Bleierze kann man Blei anwenden, das geschmolzen, in Wasser gegossen und so in eine schwammige Masse verwandelt wird. Das ausgefällte Bleisulfat wird mit Ätznatronlösung (3 : 100) zwei bis drei Stunden gekocht, gewaschen und getrocknet.

Growes behandelt Bleiglanz mit Kaliumnitrat und Schwefelsäure, wodurch das Bleisulfid in Bleisulfat übergeführt wird.

Wie die Deckkraft des Bleiweißes und seine Fähigkeit, sich mit dem Öl innig zu vermischen, zum größten Teil von dem Gehalt an überschüssigem Bleioxyd abhängt, so ist dies auch beim Bleisulfat der Fall. Das Bleisulfat kann auf die gewünschte Basizität gebracht werden, wenn man es mit einem löslichen basischen Bleisalz, z. B. mit basischem Bleiacetat oder Bleinitrat, in der Wärme digeriert. Die Ausführung des Verfahrens (D. R.-P. Nr. 44 003 von Maxwell Lyte) geschieht in folgender Weise. Man versetzt, wenn man Bleisulfat nicht schon auf andere Weise hergestellt hat, z. B. 4 hl basischer Bleiacetatlösung (spez. Gew. von etwa 1,315 bei 15° C) mit so viel Schwefelsäure, bis die Flüssigkeit blaues Lackmuspapier rötet. Darauf erhitzt man das Ganze bis zum Kochen, um das Absetzen des Niederschlages von Bleisulfat zu beschleunigen, und nach ungefähr einer Stunde kann man von letzterem die überstehende saure Flüssigkeit abgießen. Die basische Acetatlösung kann erhalten werden, indem man eine Bleiacetatlösung (spez. Gew. 1,15 bei 15° C) wiederholt über fein zerteiltes Blei fließen läßt. Auf dieselbe Weise kann die von dem gefällten Bleisulfat abgegossene saure Flüssigkeit wieder basisch gemacht werden, indem man nötigenfalls noch etwas Essigsäure hinzufügt. Zu dem gefällten Bleisulfat fügt man, je nach der zu erzeugenden Basizität, mehr oder weniger basische Bleiacetatlösung. Als zweckmäßig hat es sich herausgestellt, 2 hl basischer Bleiacetatlösung zu verwenden, falls aus 4 hl einer gleichen Lösung das Bleisulfat hergestellt worden war. Dieses aus Bleisulfat und basischer Bleiacetatlösung bestehende Gemenge wird zum Sieden erhitzt und unter Umrühren während ungefähr einer Viertelstunde im Sieden erhalten, nach welcher Zeit die Lösung fast ihren ganzen Gehalt von überschüssigem Bleioxyd an das Bleisulfat abgegeben hat. Selbstverständlich kann man auch auf andere Weise gewonnenes Bleisulfat, wie z. B. dasjenige, welches bei der Herstellung von

Aluminiumacetat gewonnen wurde, durch Behandlung mit einer basischen Bleisalzlösung in basisches Bleisulfat verwandeln. Der so erhaltene Niederschlag von basischem Bleisulfat kann gewaschen, getrocknet oder durch Abpressen von dem größten Teil seiner Feuchtigkeit befreit werden und dann zur Herstellung von Anstrichen geeignete Verwendung finden.

Nach dem Vorschlag von Hyatt (D. R.-P. Nr. 81 008) wird Borax zu Bleisulfat und Öl oder einer anderen Anreibeflüssigkeit hinzugefügt, indem man das Salz mit dem Bleisulfat mischt und dann das Öl oder eine andere Anreibeflüssigkeit zusetzt. Man kann irgend ein Bleisulfat benutzen, es ist aber jenes vorzuziehen, welches durch Fällung aus Bleiacetatlösungen gewonnen wurde. Die Nachteile des Bleisulfats, wenn es für sich allein als Farbe benutzt wurde, bestanden bisher in seinem Mangel an Deckkraft (Körper) und in seiner geringen Neigung, sich mit dem Öl zu verbinden, und endlich auch im langsamen Trocknen. Alle diese Nachteile werden durch vorliegende Erfindung beseitigt. Durch Zusatz von Borax zum Bleisulfat und Öl oder einer anderen Anreibeflüssigkeit erhält man, wie es bereits für Bleiweiß, Zinkweiß u. dgl. aus der englischen Patentschrift (1861), Nr. 376 bekannt ist, eine Farbe von großer Dichte, Undurchsichtigkeit und Deckkraft, welche alle Vorteile von Bleiweißfarbe aufweist, außerdem aber noch die Vorteile bietet, daß weder Borax noch Bleisulfat giftig sind, daß die beiden weder beim Gebrauch noch bei der Fabrikation schädlich sind, den unangenehmen Geruch von Bleiweiß nicht zeigen und in der fertigen Farbe durch Schwefelwasserstoff nicht geändert werden. Weder Bleisulfat noch Bleicarbonat haben in reinem Zustande hinreichende Deckkraft. Diese wird nach vorliegender Erfindung in ähnlicher Weise erzielt wie bei Bleicarbonat, nämlich durch Verseifung, aber nach einem anderen Vorgang. Bei Bleiweiß verbindet sich das Bleihydroxyd mit dem Öl und bildet eine Bleiseife. Ähnlich verbindet sich das Natron des Borax mit dem Öl unter Seifenbildung, wodurch die Deckkraft des Bleisulfats erhöht wird. Überdies bewirkt die frei gewordene Borsäure eine gleichmäßigere Verteilung der Seife im Öl, so daß der Sauerstoff der Luft das Öl leichter oxydieren kann. Der Zusatz von $^1/_2$ oder besser noch 1 Proz. Borax zum Bleisulfat und Öl ist ein dem Zweck völlig entsprechender.

2. Sublimiertes Bleiweiß.

Unter diesem Namen, auch Lewis' und Bartletts Bleiweiß genannt, kommt eine weiße Bleifarbe in den Handel, die in den Bleiwerken selbst aus einem Blende und Bleiglanz enthaltenden Mineral, das sich zur direkten Verhüttung nicht eignet, dargestellt wird und der Hauptsache nach aus Bleisulfat, Bleioxyd und Zinkoxyd besteht. Nach Lewis (D. R.-P. Nr. 10 061 und 12 519) wird das Erz in den, dem Wetherillschen Zinkweißofen ähnlichen Öfen am Herd ev. unter Zusatz von Kalk erhitzt, zum Schmelzen gebracht und

währenddem heiße Luft durchgeblasen, wobei ein Teil des Metalles abfließt, während ein anderer in Form von „Bleirauch" verflüchtigt und durch einen Kanal in eine lange Kammer geleitet wird, die durch eingehängtes rauhes Wollgewebe in viele Abteilungen geteilt ist. Der verdichtete Bleirauch wird von neuem unter Lufteinblasen erhitzt und dann verdichtet. Bei diesen Operationen wird das Bleisulfid in Bleioxyd und Bleisulfat übergeführt. Die rohe, etwas graue Farbe wird mit Schwefelsäure behandelt, wobei sie weiß wird, und dann auf der Naßmühle gemahlen. Das sublimierte Bleiweiß besitzt eine sehr wechselnde Zusammensetzung, wie aus zwei folgenden Analysen hervorgeht:

	1.	2.
Bleisulfat	70,00	80,39
Bleioxyd	23,00	0,56
Bleicarbonat	—	9,42
Zinkoxyd	7,00	6,33
Wasser	—	1,4

Die Farbe besitzt noch den Übelstand, daß sie, mit Öl und Terpentin angerieben, leicht gelatinös wird.

3. Freemanns Bleiweiß.

Dasselbe bildet ein Gemisch von Bleisulfat mit Zinkweiß, Barytweiß und Magnesiumcarbonat in wechselnden Verhältnissen. Die Farbe ist ein recht empfehlenswertes Surrogat für Bleiweiß; sie ist ebenso schwer wie dieses, besitzt eine schöne weiße Farbe und gute Deckkraft.

4. Silberweiß. Bleicarbonat.

Das Silberweiß wird dargestellt durch Lösen von 1 Tl. Bleiacetat in 12 Tln. warmem Wasser, Erhitzen zum Kochen und Ausfällen mit einer heißen Lösung von 0,74 Tln. Kristallsoda in 2 Tln. Wasser unter ständigem Umrühren.

5. Fells Bleifarbe. Bleisubsulfit.

Diese Bleifarbe steht in chemischer Beziehung zwischen dem Sulfit und dem Sulfat; nach Ausweis der Analyse ist die Verbindung zusammengesetzt aus:

82,9 Proz. Bleioxyd,
14,3 Proz. schwefliger Säure,
2,1 Wasser

und entspricht somit der Formel $3\,PbO, 2\,SO_2 + H_2O$. Sie gleicht dem Sulfit durch die Struktur und dem Sulfat durch die Farbe und empfiehlt sich durch die gleichzeitige Anwesenheit dieser beiden Eigenschaften als Ersatz für das bekannte Bleiweiß (Bleicarbonat); ihre Deckkraft steht der des besten Bleicarbonats nicht nach; ihre Farbe ist weiß mit einem Stich ins

Blaue; sie ist weniger löslich als Bleicarbonat und widersteht auch kräftiger der Einwirkung von Schwefelwasserstoff. Der gewöhnlichen trockenen Bleiweißprobe unterworfen, unterscheidet sie sich sofort ganz bestimmt von allen bekannten Bleiweißsorten, indem sie eine blaue Nüance annimmt, wenn man eine kleine Probe davon mit dem Nagel auf einer dunkeln Unterlage ausstreicht, während die bekannten Bleiweißsorten in reinem Zustande (rußfrei) hierbei je nach der Qualität ins Gelbliche oder Graue spielen. Das Darstellungsverfahren ist nach dem D. R.-P. Nr. 50134 folgendes: Metallisches Blei wird entweder granuliert oder durch Eingießen in geschmolzenem Zustande in Wasser in schwammiges Blei umgewandelt. Die Bleigranalien oder die Bleischwammstücke werden in eine Reihe hölzerner Kufen gefüllt; das erste Gefäß wird darauf mit Wasser gefüllt, dem man etwa 10 Proz. oder mehr gewöhnliche Handelsessigsäure zugesetzt hat. Man läßt das saure Bad etwa 30 Min. lang mit dem Blei in Berührung, worauf man es in die zweite Kufe ablaufen und darin ebenso lange verweilen läßt, um es dann in die dritte Kufe überzuführen. Währenddessen überläßt man den Bleiinhalt der ersten und zweiten Kufe der Einwirkung der Luft, wodurch unter Temperaturerhöhung Oxydation veranlaßt wird. Nachdem das Bad auch in der dritten Kufe etwa 30 Min. lang gewirkt hat, führt man es in die erste Kufe zurück, so daß das Blei der zweiten Kufe der ersten Oxydation weiter unterliegt, das Blei der dritten Kufe die erste Einwirkung der Luft erfährt. Nach Verlauf weiterer 30 Min. führt man das Bad wieder in die zweite Kufe, während das Blei der ersten Kufe die zweite Oxydation erfährt, das der dritten Kufe der ersten Oxydation weiter unterliegt. In dieser Weise fährt man fort, bis das Bad eine Dichte von 15 bis 20° Bé erlangt hat, bei welcher es aus einer Lösung von basischem Bleiacetat besteht. Die erhaltene Lösung von basischem Bleiacetat wird in einen tiefen Bottich gefüllt und dann Schwefligsäuregas hindurchgetrieben, infolgedessen weißes Bleisulfit ausgefällt wird. Dasselbe bleibt in der aus freigewordener Essigsäure und neutralem Bleiacetat bestehenden Flüssigkeit suspendiert. Man trennt es von letzterer mittels Filterpressen, wäscht es entweder in der Filterpresse oder nach Herausnahme aus derselben und rührt es dann tüchtig mittels Wasserdampfes durch. Zu diesem Behufe wird die in teigigem oder halbflüssigem Zustande aus den Filterpressen kommende Masse in einen Bottich gebracht und Wasserdampf so hindurchgeleitet, daß er die ganze Masse gleichmäßig durchrührt und zugleich erhitzt. Die Wirkung des Dämpfens besteht einerseits in der Verjagung noch mechanisch anhängender freier Säurereste und andererseits im Austreiben eines Teiles der chemisch gebundenen schwefligen Säure, so daß eine Art von Subsulfit hinterbleibt, welches sich nicht so leicht in Sulfat umwandeln läßt wie normales Bleisulfit. Das Produkt wird nach dem Dämpfen getrocknet und kann dann mit Öl ver-

rieben werden. Auch in physikalischer Beziehung wirkt das Dämpfen ganz charakteristisch ein; die Partikelchen werden milchiger und kompakter, d. h. dichter und auch ihre Weiße erfährt eine wesentliche Verbesserung, indem sich durch das Dämpfen die bereits hervorgehobene Nüancierung ins Blaue herstellt. In dem Verfahren kann jede Bleiverbindung, die sich durch schweflige Säure oder ein schwefligsaures Salz zersetzen läßt und dabei ihr Blei mit der schwefligen Säure verbindet, verwendet werden; doch gibt der Erfinder einer Lösung von basischem Bleiacetat deshalb den Vorzug, weil hierbei kein nennenswerter Verlust an Säure stattfindet, da die aus den Filterpressen rinnende verdünnte Säure immer wieder in die Kufen zurückgeschickt wird. Die Vorteile des neuen Bleipräparates als weiße Farbe gegenüber dem gewöhnlichen Bleiweiß sind bereits dargelegt worden, vor dem gewöhnlichen ungedämpften Bleisulfit hat es folgenden Vorzug. Wird eine Probe des letzteren mit Öl zusammengerieben, trocknen gelassen und der Luft genügend lange ausgesetzt, so nimmt es eine grünlich-gelbliche Nüance an, vermutlich infolge von Verbindung eines Teiles des Schwefels seiner schwefligen Säure mit dem Wasserstoff der feuchten Luft und Bildung von Schwefelblei durch den hierbei entstehenden Schwefelwasserstoff. Diese oder eine ähnliche Einwirkung konnte bei dem gedämpften Sulfit nicht beobachtet werden. Auch jedes andere Mittel, welches in seiner Einwirkung mit dem Wasserdampf chemisch gleichbedeutend ist, kann statt des letzteren angewendet werden. So z. B. könnte man auf normales Bleisulfit durch eine Alkaliverbindung einwirken, welche nicht nur anhängende freie Säure abstumpft, sondern auch dem Sulfit einen Teil seiner gebundenen schwefligen Säure entzieht.

6. Priests Bleifarbe.

Das Priestsche Verfahren (D. R.-P. Nr. 81038) kennzeichnet sich durch das Zusammenmischen von Bleihydrat und Baryumsulfat (Schwerspat) unter annähernder Innehaltung des Mengenverhältnisses, in welchem sich Bleihydrat im Bleiweiß mit Bleicarbonat verbunden findet, als Mischungsverhältnis, so also, daß auf etwa ein Äquivalent Bleihydrat etwa zwei Äquivalente Baryumsulfat zu nehmen sind. So lange als man nur Bleihydrat oder nur Schwerspat mit Öl verreibt, erhält man eine halbdurchscheinende, für die Zwecke des Anstrichs unbrauchbare Masse. Nimmt man dagegen ein Gemisch beider Körper nach obigem Verhältnis hergestellt, so wird, entgegen der bekannten Erfahrung, daß Bleiweiß mit Schwerspat versetzt an Deckkraft und Körper im Verhältnis des Zusatzes abnimmt, die Deckkraft des Bleihydrats so ungemein erhöht, daß die entstandene Masse sich als eine dicke weiße Farbe darstellt. Dieser Effekt scheint ursächlich mit dem angegebenen eigentümlichen Mischungsverhältnis verknüpft; denn erhöht oder vermindert man den Baryumsulfatgehalt, so nimmt

der Körper genau so ab, wie in Gemischen von Bleiweiß mit Schwerspat, in welchen also die obigen zwei Äquivalente Baryumsulfat vertreten sind durch zwei Äquivalente Bleicarbonat; in anderen Worten, die Farbe wird um so viel besser, je mehr sich die Mischung dem angegebenen Verhältnis nähert, um so schlechter, je weiter sie darüber hinausgeht bzw. darunter bleibt. Eine weiße Farbe nach obigem Verhältnis, also aus einem Äquivalent Bleihydrat und zwei Äquivalenten Schwerspat hergestellt, hat mindestens denselben Körper wie eine Farbe aus einem Äquivalent Bleiweiß und zwei Äquivalenten Schwerspat; man erzielt also ein mindestens gleichwertiges Produkt unter Ersparung des in letzterer Farbe enthaltenen Bleicarbonats. Ein weiterer Vorteil ist die Zunahme, welche die Deckkraft durch die verseifende Wirkung des Bleihydrats erfährt. Zur Herstellung der Farbe kann man fertiges Bleihydrat mit Schwerspatmehl mischen oder das Bleihydrat in Gegenwart des Schwerspatmehles durch Fällung einer Bleisalzlösung darstellen.

Beispiele: I. Ein Äquivalent Bleihydrat und zwei Äquivalente Schwerspat werden trocken miteinander vermahlen; durch Verreiben des Gemisches mit Leinöl wird dann die Anstrichfarbe hergestellt. II. Schwerspatmehl wird fein in einer Bleisalzlösung verteilt und aus dieser durch Zusatz eines kaustischen Alkalis bzw. einer ätzenden alkalischen Erde Bleihydrat ausgefällt, wobei man fortwährend gut rührt und schließlich absetzen läßt. Wendet man Bleisulfat und Ätzalkali an, so wäscht man den Niederschlag mit Wasser aus; benutzt man zum Abscheiden des Bleihydrats Ätzkalk, so kann man den mitausfallenden Gips im Niederschlage belassen. Der Niederschlag wird gut getrocknet. Man wendet dasselbe Mengenverhältnis wie unter I. an.

C. Weiße Zinkfarben.

Das Zink gibt zwei Verbindungen, welche als weiße Farben Anwendung finden können, nämlich das Zinkoxyd, welches in großer Menge angewandt wird, und das Schwefelzink, dessen zukünftige Anwendung noch in Frage steht. Was das metallische Zink betrifft, so wird es nicht, wie die meisten Metalle, durch Ausschmelzen aus seinen Erzen produziert, sondern, weil es verdampfbar und flüchtig ist, durch Destillation. Die größte Menge des Zinks wird auf diese Weise in Deutschland, namentlich in Schlesien, zu Altenbergen bei Aachen, zu Mühlheim a. Rhein, ferner in Belgien in großartigen Hüttenanlagen hergestellt. An diesen Produktionsstätten und in deren Nähe wird auch die Darstellung namentlich des Zinkoxyds, als sog. Zinkweiß, betrieben.

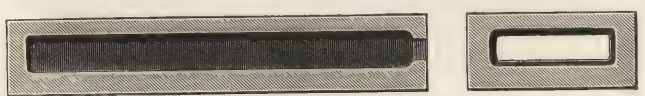
1. Zinkoxyd. Zinkblumen. Zinkweiß. ZnO.

Erhitzt man metallisches Zink in einem Tiegel zwischen Holzkohlen etwas über seine nicht hohe Schmelzhitze, so bildet sich bei Zutritt der Luft ein weißer

leuchtender Dampf oder Rauch, das Zink verbrennt mit einer blendendweißen Flamme, aus welcher weiße Nebel emporsteigen, die sich zu weißen Flocken verdichten und sich zum Teil an die Ränder des Tiegels anlegen. Stülpt man über diesen Tiegel einen zweiten, so setzen sich an dessen innere Wandung jene weißen Flocken in noch größerer Menge an und können nach einiger Zeit herausgenommen und gesammelt werden. Der Vorgang hierbei besteht darin, daß das Zink sich nach und nach in Dämpfe verwandelt. Diese Dämpfe verbrennen mit dem Sauerstoff der Luft zu Zinkoxyd, ZnO, jenen weißen Flocken, die sich nun, als eine nicht flüchtige Verbindung, ähnlich dem Ruß, an feste Körper anlegen. Die Operation und die Verbrennung geht rasch vor sich, wenn das Zink durch Anwendung höherer Temperatur rasch verdampft und der Luftzutritt hinreichend ist, um die Verbrennung des Zinks zu gestatten. Auf analoge Weise wird im Großen verfahren, um jenes Zinkoxyd, das Zinkweiß des Handels, herzustellen. Das Zink wird in feuerfeste tönerne Röhren in dem Maße eingetragen, als sie durch Erhitzung von außen das Zink in Dämpfe zu verwandeln gestatten. Zu den aus den Röhren austretenden Zinkdämpfen tritt ein Luftstrom, mit welchem sie verbrennen. Der Luftstrom, welcher infolge der höheren Temperatur wie bei jedem Verbrennungsprozeß und jeder Schornsteineinrichtung sich von selbst einstellt, führt das Verbrennungsprodukt, die weißen Flocken, in ein System von Kammern oder später von Leinwandschläuchen und Säcken, an deren Wände sich das Zinkweiß anlegt, weil der Luftstrom teils wegen Abkühlung schwächer wird, teils zuletzt in den Schläuchen oder Säcken von Leinwand geradezu filtriert wird. Es werden dann diese Vorrichtungen von Zeit zu Zeit entleert.

Eine bewährte Fabrikationsmethode ist die folgende. Das Zink wird in Zainen in Retorten gebracht, welche (Fig. 31) innen 1060 mm lang, 320 mm


Fig. 31.

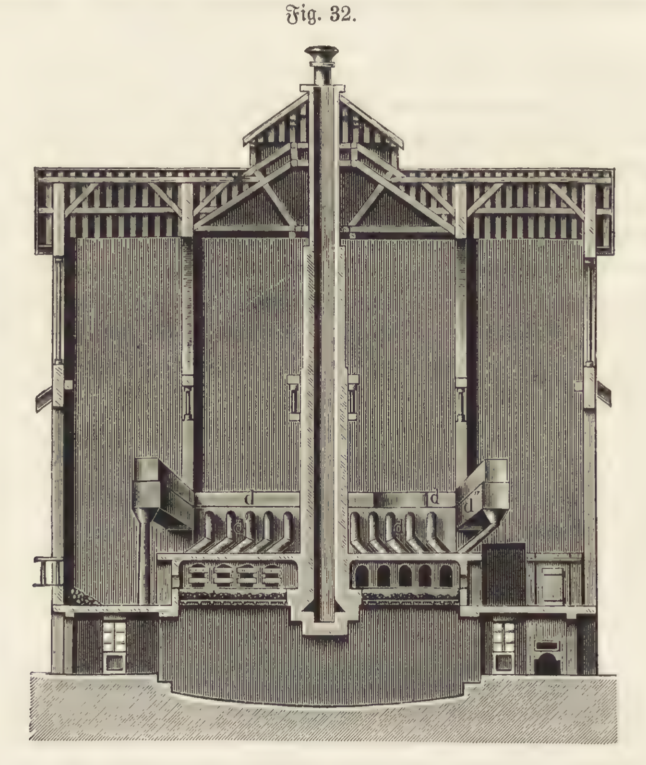


breit und 100 mm hoch sind, und deren Bodenfläche 20 mm Dicke besitzt. Die Retorten werden in Doppelreihen zu je 10 in einem Ofen angeordnet, der große Ähnlichkeit mit einem Gasofen besitzt, und bis zur hellen Rotglut erhitzt (300°), wobei sich das Zink entzündet und unter Bildung von Zinkoxyd verflüchtigt. Das letztere wird durch Rohre d' (Fig. 32) in das Hauptrohr d geleitet und passiert dann eine Reihe von Röhren d'' (Fig. 33), die untereinander durch die Trichter e, e', e'' verbunden sind und in denen sich das Zinkweiß verdichtet. Zwecks weiterer Reinigung wird das Zinkweiß in große Kammern (Fig. 34) geleitet, in denen rauhe Gewebe aufgehängt sind und zwar derart, daß sie einen

zickzackförmigen Kanal entstehen lassen. In der Nähe der Retorten lagert sich ein noch mit metallischem Zink vermischtes Zinkoxyd ab, während das Zinkweiß von immer größerer Reinheit in weiterer Entfernung verdichtet wird. Das unreine Zinkoxyd kann ebenfalls als Farbe verwendet werden und kommt als Zinkgrau in den Handel.

Das meiste Zinkweiß wird aus den Zinkerzen gewonnen, welche in ausgesaigertem Zustande unter Luftzutritt oxydiert und deren Dämpfe beim

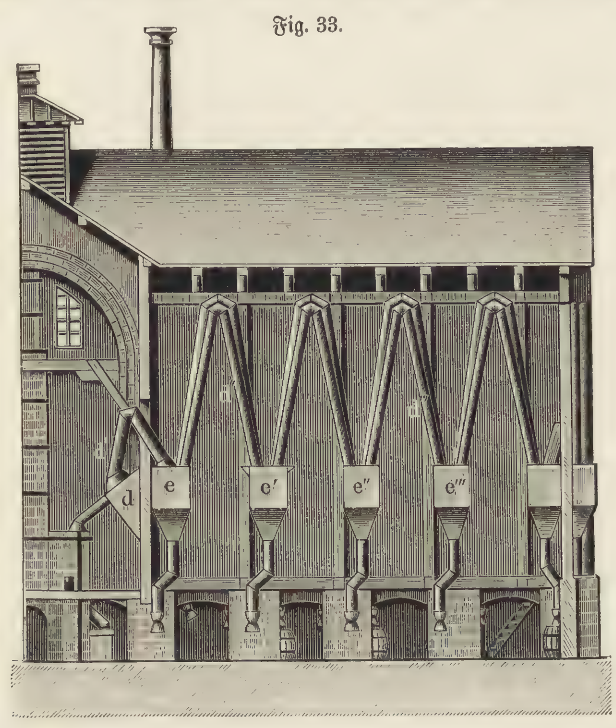
Fig. 32.



Entweichen aus dem Ofen verbrannt werden. Vor dem Eintritt in die Sammelkammern passieren die Dämpfe ein Kanalsystem, wo sie unter starker Erhitzung vollständig oxydiert werden. Alle Beimischungen werden hierbei verbrannt und die Farbe erlangt ihre volle Weiße. Die Dämpfe kommen alsdann in den Verdichtungsapparat, ein in kaltes Wasser tauchendes Röhrensystem, und von hier in die Sammelkammern, in denen eine Reihe von Flanellsäcken aufgehängt ist. Die Hauptstränge sind bis 50 m lang bei 650 mm Durchmesser und werden durch kleinere senkrechte Stränge, die an der Decke befestigt sind, in horizontaler Lage gehalten.

Ein bemerkenswerter Vorschlag ist von **Komorek** (D. R.-P. Nr. 10079) gemacht worden, der die in der Stahlfabrikation bekannten Bessemerkonverter für die Zinkweißfabrikation verwenden will. Dieses Verfahren wird, je nachdem Zink oder Zinkerze benutzt werden, in folgender Weise ausgeübt: 1. Metallisches Zink wird in einem Flammofen oder einem anderen dazu geeigneten Ofen geschmolzen und dann bei Luftabschluß möglichst bis zum Siedepunkt (1050°) erhitzt. Dieses Metall wird alsdann in einen mit

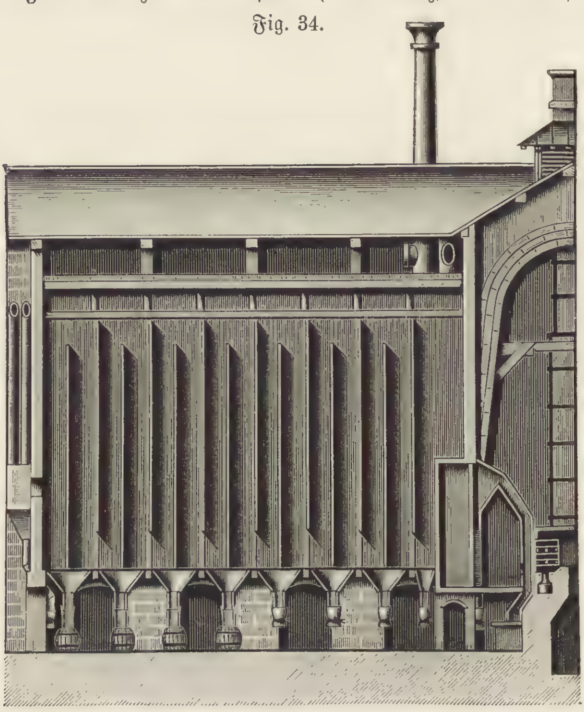
Fig. 33.



beliebigem feuerfesten Material ausgekleideten Bessemerkonverter abgelassen, dessen Futter vorher bis etwa zur Weißglut angewärmt worden ist. Hierauf beginnt das Blasen und Kippen des Konverters wie beim Bessemerverfahren, wobei das sich bildende Zinkoxyd durch den Hals in eine passende Öffnung der bei der Zinkweißfabrikation zum Auffangen und Sammeln üblichen Kammern getrieben wird. Um jedoch das Metallbad flüssig und zur vollständigen Oxydation heiß genug zu erhalten, ist es gut, gleichzeitig mit dem durchzublasenden Winde gepulverte, sauerstoffabgebende Salze, mit Kohlenstaub gemischt, auf das Metall im Konverter einwirken zu lassen. Die Menge der zur Anwendung kommenden Salze richtet sich nach der zu oxydierenden nötigen

Menge Kohlenstaub, welche man gebraucht. Nach diesem Verfahren werden in einem Zeitraume von 1 bis $1^1/_2$ Stunden 3000 kg metallisches Zink, bei 95 Proz. Ertrag, in Zinkweiß umgewandelt. 2. Um aus Erzen vermittelst des Bessemerkonverters Zinkweiß darzustellen, besetzt man dessen Boden mit einer Schicht glühenden Kleinkoks oder Zünder, so daß auf einen Quadratmeter 30 kg davon verbraucht werden. Alsdann werden 120 kg auf einen Quadratmeter eines Gemenges von Erz und Koksstaub (3 Tle. Erz, 1 Tl. Koksstaub) mög-

Fig. 34.



lichst gleichförmig eingetragen. Der Luftstrom darf nach der Beschickung nur so stark den Konverter passieren, daß keine gröberen Stücke des Erzes oder der Koks mit fortgerissen werden. Das sich bildende Zinkoxyd wird wie oben in die üblichen Kammern getrieben. Die Rückstände lassen sich nach jeder Operation mit der größten Leichtigkeit durch Umkippen des Konverters entfernen und enthalten durchschnittlich nur 3 bis 4 Proz. Zink. Der chemische Vorgang hierbei ist folgender: Durch die Verbrennung der unteren Koksschicht bildet sich Kohlensäure, welche durch die fein zerteilten Koks der Charge in Kohlenoxyd umgewandelt wird; letzteres reduziert das Zinkoxyd zu metallischem Zink und geht selbst wieder in Kohlensäure über. Durch Einwirkung der letzteren auf das dampfförmige Zink bildet sich dann wiederum Zinkoxyd und Kohlenoxyd.

Betreffs der Überführung von Schwefelzink in Zinkoxyd vgl. Patente Nr. 3589 und 6151 weiter unten bei den Lithoponen.

Es sind ferner Methoden vorgeschlagen worden, um aus dem Zinkvitriol und anderen Zinksalzen Zinkweiß herzustellen. So erhitzt z. B. Parnell (D. R.-P. Nr. 8182) Zinkvitriol mit Holzkohle oder anderen Kohlenstoff enthaltenden Substanzen oder mit Schwefelzink. Nach dem D. R.-P. Nr. 15 249 der Zinkhütten Vieille Montagne wird eine Zinkchlorid- oder Zinksulfatlösung mit Ammoniak im Überschuß versetzt, der etwa vorhandene Kalk mit Kohlensäure ausgefällt, die Lösung filtriert und das Zinkoxydhydrat durch Verdampfen des Ammoniaks ausgeschieden.

Auf demselben Prinzip, wie das D. R.-P. Nr. 8182, beruht ein Verfahren von Hampe (D. R.-P. Nr. 96 497) zwecks Herstellung farbiger Zinkoxydfarben. Es ist bekannt, daß Zinkoxyd durch gewisse Metalloxyde gefärbt werden kann und daß so dargestellte Pigmente seit langer Zeit in gewerblicher Benutzung sind. Der Zweck der vorliegenden Erfindung ist, derartige Zinkfarben auf billigere und bequemere Weise wie bisher darzustellen. Es wird eine innige Mischung von Zinksulfat mit dem Sulfat des Metalles, dessen Oxyd mit Zinkoxyd eine gefärbte Verbindung eingeht, hergestellt. Diese Mischung wird weiter mit fein verteilter Kohle, vorzugsweise Holzkohle, gemischt und die Mischung auf eine sorgfältig regulierte Temperatur von 650° C erhitzt. Es ist früher schon in der Patentschrift Nr. 93 315 beschrieben worden, daß eine innige Mischung von wasserfreiem Zinksulfat und fein verteilter Kohle bei 650° C eine chemische Umsetzung erleidet, bestehend in der Bildung von Zinkoxyd nach folgender Gleichung: $ZnSO_4 + C = ZnO + CO + SO_2$. Wenn außer dem Zinksulfat Sulfate gewisser Metalle, deren Oxyde Zinkoxyd färben, gegenwärtig sind, verwandeln sich diese Sulfate ebenfalls in Oxyde, welche mit dem Zinkoxyd gefärbte Verbindungen eingehen. Man verfährt in folgender Weise: Die für eine gegebene Menge von kristallisiertem Zinksulfat bestimmte Menge des schwefelsauren Metallsalzes wird in seiner vierfachen Gewichtsmenge Wasser gelöst und dem Zinkvitriol zugesetzt. Das Gemisch wird erhitzt, bis alles gelöst ist, und sodann zur Trockne verdampft. Die zurückbleibende Mischung der wasserfreien Sulfate wird mit fein gemahlener Kohle innig gemengt und erhitzt, wie oben beschrieben. Es hat sich herausgestellt, daß es vorteilhaft ist, am Ende des Prozesses, wenn die Entwickelung von schwefliger Säure aufgehört hat, den hinterbliebenen Oxyden bei schwacher Rotglut eine Zeit lang einen Strom Luft zuzuführen. Als färbende Oxyde haben diejenigen der Metalle Nickel, Kobalt, Mangan und Eisen die besten Ergebnisse geliefert. In einigen Fällen sind Mischungen von zwei Sulfaten der angeführten Metalle mit Zinksulfat angewendet worden, in anderen Fällen wurde nur eins jener Sulfate dem Zinkvitriol zugesetzt. Durch Änderung der Verhältnisse des Sul-

fats jener Metalle, deren Oxyd färbend wirkt, und ebenso durch gleichzeitigen Zusatz mehrerer solcher Sulfate zu dem Zinksulfat können Farben von wechselnden Abtönungen erhalten werden. Es wurde z. B. grüne Farbe mit einem Stich ins Blaue erhalten, wenn Kobaltsulfat verwendet wurde, und zwar in dem Verhältnis von 1000 kg kristallisiertem Zinksulfat zu 6,16, 12,32, 15,4 oder 30,8 kg kristallisiertem Kobaltsulfat. Weiter wurden grüne Farben mit einem Stich ins Gelbe bei der Verwendung von einem Gemisch von Nickel- und Kobaltsulfaten erzielt. Hier wurden folgende Mischungen erprobt: 1000 kg Zinksulfat, 9 kg kristallisiertes Nickelsulfat, 30,6 kg Kobaltsulfat und in einem anderen Falle 15 kg Nickelsulfat und 46,2 kg Kobaltsulfat. Bei Anwendung eines Gemisches von Mangansulfat mit Kobaltsulfat wird ein olivengrüner Farbstoff erzielt. Der genaue Ton des Grüns ändert sich nach der angewendeten Menge der Sulfate im Verhältnis zu dem kristallisierten Zinksulfat und desgleichen nach dem Verhältnis des Mangan- und Kobaltsulfats untereinander. In einem Falle wurden 12,32 kg Kobaltsulfat und 6,16 kg kristallisiertes Mangansulfat auf 1000 kg kristallisiertes Zinksulfat verwendet. Gelbe Farbstoffe mit einem Stich ins Grüne werden bei der Verwendung von Nickelsulfat erzielt. Das Nickelsulfat war in einem Beispiel im Verhältnis von 3 kg zu 1000 kg kristallisiertem Zinksulfat und in einem anderen von 12 kg zu 1000 kg kristallisiertem Zinksulfat. Gelbe bis braune Farbstoffe werden erhalten, wenn das Sulfat des Mangans verwendet wird. Es werden beispielsweise auf 1000 kg kristallisiertes Zinksulfat 3, 6, 9, 15 kg kristallisiertes Mangansulfat verwendet. Zur Herstellung roter Farben wurde Ferrosulfat verwendet. Die gebrauchten Verhältnisse waren beispielsweise 1000 kg Zinksulfat auf 9,15 oder 30 kg kristallisiertes Eisenvitriol. Graugrüne Farbstoffe wurden mit einer Mischung von Kobalt- und Ferrosulfat erzielt. Diese wurden in folgenden Verhältnissen angewendet: auf 1000 kg kristallisiertes Zinksulfat 30,8 kg Kobalt- und 30 kg Ferrosulfat. Bei der Herstellung von Farbstoffen mit empfindlicheren Abtönungen ist es rätlich, das Zinksulfat zu reinigen, und hierfür hat sich folgendes Verfahren als nützlich erwiesen: Fein gemahlenes Zinkoxyd wird in diese Lösung von Zinksulfat eingerührt und Chlorgas in die Flüssigkeit geleitet oder eine gesättigte Lösung von Chlorgas in Wasser zugefügt. Bei Anwesenheit einer genügenden Menge von Chlor und bei fortwährendem Rühren wird das Zinkoxyd in feinster Verteilung in der Lösung erhalten und das Eisen, Kobalt und Mangan, welches als Verunreinigung vorhanden sein mag, fällt in wenigen Stunden als Sesquioxyd und Peroxyd aus. Der sich nach und nach abscheidende Niederschlag enthält außerdem noch diejenige Menge des Zinkoxyds, welche nicht als Zinkchlorid in Lösung gegangen ist. Wenn eine unnötig große Menge von Zinkoxyd vermieden worden ist und das Eisen größtenteils vorher entfernt wurde, so besteht der Niederschlag hauptsächlich nur aus Kobaltsesquioxyd und Manganperoxyd.

Es gibt sehr verschiedene Handelssorten Zinkweiß vom höchsten Weiß bis zu Grau, teils davon herrührend, daß das Zink selbst von verschiedener Reinheit ist, ferner daß gleichzeitig mit dem Zinkweiß bei den bestehenden Einrichtungen noch Staub und Ruß mit in die Kammern gelangen können, welche das Zinkweiß verunreinigen, und endlich davon, daß die Zinkblumen noch unverbranntes Zink im fein verteilten Zustande enthalten können, welches oft die Ursache der grauen Farbe sein mag.

Der Theorie nach sollen 32,2 Tle. Zink 40,2 Tle. Zinkweiß liefern, aber in der Praxis erhält man aus käuflichem Zink viel weniger, weil das letztere viel eingemengte Kohle enthält, die auch beim Auflösen desselben in Säuren zurückbleibt und verursacht, daß gewalztes Zink keine untadelhafte Schliffläche annimmt, weil sich beim weiteren Bearbeiten immer wieder neue Höhlen bilden, aus welchen Kohlenstückchen herausgeschliffen sind.

Das aus den Erzen direkt hergestellte Zinkweiß ist selten rein, sondern enthält wechselnde Mengen von Cadmium-, Antimonoxyd usw., wodurch das Weiß des Zinkoxyds ins Gelbliche nüanciert wird. Das aus Zink fabrizierte Zinkweiß ist zweierlei Art, ein sehr leichtes aus den letzten Kammern und ein schwereres aus den vorderen. Das reine Zinkweiß ist ein lockeres Pulver mit einem deutlich bläulichen Stich; es ist in Wasser und in Ölen unlöslich, in Säuren, Ammoniak und Alkalien vollständig löslich, wobei kein Aufbrausen stattfinden darf.

Das mit Leinöl angeriebene Zinkweiß besitzt die unangenehme Eigenschaft, sehr langsam zu trocknen, muß daher mit sog. Sikkativen versetzt werden, d. h. mit Substanzen, die, dem Leinöl oder der fertigen Farbe zugesetzt, ein rascheres Trocknen derselben bewirken. Als Sikkative dürfen in vorliegendem Falle keine Bleipräparate, sondern Manganverbindungen verwendet werden, z. B. das Manganborat. Eines der besten Sikkative bildet eine Lösung der Manganseife (Manganoleïnat) in einer Mischung von Terpentin- und Leinöl. Wird ein in Öl angeriebenes Zinkweiß mit einer Lösung von Manganoleïnat in Leinöl versetzt, so wird die Farbe nur kaum merklich verändert; streicht man sie auf Glas, so bemerkt man zuerst, daß sie vergilbt, dann aber verbleicht und nach 6 bis 7 Stunden zu dem ursprünglichen Weiß zurückkehrt. Auch der Bleizucker bildet, in geringer Menge angewendet, ein gutes Sikkativ. Beim Trocknen des Öls verdrängen die sich bildenden Fettsäuren die Essigsäure des Bleizuckers, wobei sich das fettsaure Bleioxyd bildet. Man vermischt am besten einen Raumteil einer konzentrierten Lösung von Bleizucker in destilliertem Wasser mit zwei Raumteilen Leinöl und setzt unter stetem Umrühren zwei Raumteile einer konzentrierten Lösung von Mastix und Terpentinöl hinzu. Die milchigtrübe flüssige Masse wird nach kurzer Zeit so konsistent, daß sie nicht mehr fließt; sie trocknet vollkommen durchsichtig. Sie wird, wie die Ölfarben,

in Tuben gefüllt und kommt in England als altbewährtes Malmittel als „Gumption“ in den Handel.

Das Zinkweiß ist zum Ölanstrich als weiße Farbe sehr tauglich, es erfordert aber mehr Öl als das Bleiweiß. Was die Deckkraft betrifft, so verhält es sich so, daß zwar der Zahl nach mehr Anstriche davon nötig sind, als beim Bleiweiß, daß aber das Gewicht des in jener größeren Zahl von Anstrichen enthaltenen Zinkweißes meistens kleiner ist, als das Gewicht des Bleiweißes, welches die an Zahl geringeren Bleiweißanstriche enthalten. Mit anderen Worten: die Deckkraft des Zinkweißes ist dem Gewichte nach wenigstens ebenso groß, wie diejenige des Bleiweißes. Das Zinkweiß hat aber an sich den außerordentlichen Vorteil, daß es durch äußere Einflüsse, wie Schwefelwasserstoffgas, Schwefeldämpfe, seine Farbe nicht ändert wie das Bleiweiß, und es ist also für Anstriche in Wohnungen dem Bleiweiß vorzuziehen.

Als Wasserfarbe ist das Zinkweiß weniger brauchbar; namentlich hat es den Fehler, beim Stehen in Wasser sich zu einer festen, zuletzt körnigen Masse abzusetzen, die sehr schwer wieder zu verteilen ist. Sogar, wenn das Zinkweiß an feuchten Orten liegt, ballt es sich zusammen und bildet Körner und Klumpen, welche kaum wieder für den Anstrich in Öl zerrieben werden können. Es ist also notwendig, das Zinkweiß so trocken als möglich aufzubewahren.

Verfälschtes Zinkweiß oder Fabrikate der Hütten, welche unter der bestimmten Bezeichnung „Zinkweiß“ von den letzteren abgegeben werden und neben Zinkoxyd noch Zusätze anderer weißer Körper enthalten, kommen im Handel nur selten vor. Schwefelsaures Baryt würde sich darin wie im Bleiweiß leicht auffinden lassen, weil das reine Zinkweiß in Salzsäure und verdünnter Schwefelsäure vollständig löslich ist, also den schwefelsauren Baryt ungelöst zurücklassen würde. In Salpetersäure soll sich das Zinkweiß ohne nennenswertes Aufbrausen lösen; ein etwaiger Rückstand kann aus Baryumsulfat oder auch China-Clay (Kaolin) bestehen; dieses letztere färbt die Flamme des Bunsenbrenners gelblichgrün.

2. Schwefelzink, ZnS.

Schwefelzink kommt im Mineralreiche als „Zinkblende“ in großen Quantitäten vor und bildet einen großen Teil des Rohmaterials, aus welchem das metallische Zink hüttenmännisch gewonnen wird. Aber selbst das reinste natürliche Schwefelzink, das man bis jetzt gefunden hat, ist nicht rein weiß, sondern gibt nur ein silbergraues Pulver, von welchem schon im I. Teil unter Erdfarben die Rede war.

Das künstliche Schwefelzink ist dagegen ein sehr schönes weißes, lockeres Pulver von ansehnlicher Deckkraft. Man erhält es auf nassem Wege, wenn man in alkalische Zinkoxydlösungen Schwefelwasserstoffgas leitet, oder wenn man

in diese oder in neutrale Lösungen von Zinkoxydsalzen, z. B. von reinem Zinkvitriol, Chlorzink, Lösungen von Schwefelalkalien gießt, wobei dann das Schwefelzink als weißer Niederschlag erhalten wird, der nun, wie von Farbniederschlägen gesagt wurde, weiter behandelt wird. Seine Entstehung erfolgt bei diesen chemischen Zersetzungen nach den Gleichungen, z. B.:

$$Na_2O, ZnO + H_2S = ZnS + Na_2O, H_2O,$$
$$K_2O, ZnO + K_2S = ZnS + 2\,K_2O,$$
$$ZnCl_2 + Na_2S = ZnS + 2\,NaCl.$$

Die Darstellung von Schwefelzink auf nassem Wege erfolgt nach Lunge (D. R.-P. Nr. 48 691) in folgender Weise. Wie bekannt, gelingt die Darstellung bzw. Fällung von Schwefelzink aus neutralen wässerigen Lösungen von Zinksalzen mittels Schwefelwasserstoffs nur sehr unvollkommen, und in sauren Lösungen von Zinksalzen entsteht durch Schwefelwasserstoffgas gar kein Niederschlag, wenn die anwesende freie Säure eine der stärkeren ist. Aus einer mit reiner Essigsäure versetzten wässerigen essigsauren Zinkoxydlösung wird dagegen das Zink durch Schwefelwasserstoff als Schwefelzink gefällt. Um nun aus in Wasser löslichen Zinksalzen, ausschließlich des essigsauren Zinks, sämtliches Zink als Schwefelzink zu gewinnen, dient das folgende Verfahren: Zu der mit Schwefelwasserstoff zu behandelnden wässerigen Zinksalzlösung setzt man irgend ein schwefelsaures Salz, welches in Wasser löslich und indifferent gegen Schwefelwasserstoff ist, hinzu. Folgende schwefelsauren Salze kommen hierbei nur in Betracht: Schwefelsaures Kali, schwefelsaures Natron, schwefelsaure Tonerde, schwefelsaures Ammonium und schwefelsaure Magnesia. Ein bestimmtes Quantum des Zusatzes eines oder mehrerer dieser Salze zu der wässerigen Zinksalzlösung anzugeben, ist nicht nötig; die Hälfte des Gewichtes von dem in der Lösung enthaltenen Zinksalz wird in den meisten Fällen genügen. Hat man nun das betreffende Salz in der wässerigen Zinksalzlösung aufgelöst, so leitet man Schwefelwasserstoff in diese ein und es gelingt auf solche Weise leicht und sicher die Ausfällung des ganzen Zinks als unlösliches Schwefelzink. Dabei ist es gleichgültig, ob der Schwefelwasserstoff gasförmig oder in wässeriger Lösung eingebracht wird.

Claus stellt das Schwefelzink unter gleichzeitiger Gewinnung von Hydraten der alkalischen Erden dar (D. R.-P. Nr. 17 399), indem er dasselbe aus Lösungen von Zinkoxyd in kaustischem Ammoniak (oder in Kali- oder Natronlösungen) mittels Schwefelstrontium oder Schwefelbaryum ausfällt.

Eine besondere Abart des Schwefelzinks ist das sog. phosphoreszierende Schwefelzink, welches manche praktische Anwendung findet. Das phosphoreszierende Schwefelzink bietet gegenüber den phosphoreszierenden Schwefelverbindungen der alkalischen Erden (Calcium, Strontium usw.) den Vorteil dar, beständig, unlöslich in Wasser, geruchlos und für die Haut vollkommen un=

schädlich zu sein. Es ist eine Darstellung dieses Schwefelzinks bekannt, welche darin besteht, über kristallisiertes Schwefelzink in einem während 4 bis 5 Stunden sehr stark erhitzten Porzellanrohr einen langsamen Strom von indifferentem Gas [Wasserstoff (Deville und Troost), Stickstoff, schweflige Säure oder Schwefelwasserstoff (Sidot)] hinwegstreichen zu lassen. Bei dieser unbequemen und teuren Darstellungsweise werden indessen nur geringe Mengen von phosphoreszierenden Kristallen erhalten.

Das Verfahren von Henry (D. R.-P. Nr. 66 605) ermöglicht die gewerbliche Darstellung dieses Produktes. Dieses Verfahren umfaßt die folgenden Stadien:

1. Man behandelt eine Lösung eines Zinksalzes, wie z. B. Chlorzink, mit Ammoniak:

$$ZnCl_2 + 2\,NH_4OH = Zn(OH)_2 + 2\,NH_4Cl.$$

2. Man löst den so gebildeten Zinkoxydhydratniederschlag, ohne ihn von der Flüssigkeit, welche Chlorammonium enthält, zu trennen, wieder in überschüssigem Ammoniak auf und fällt die erhaltene Lösung durch Schwefelwasserstoff:

$$Zn(OH)_2 + H_2S = ZnS + 2\,H_2O.$$

3. Das nach 2. erhaltene Schwefelzink wird ungefähr eine halbe Stunde hindurch in einem Porzellantiegel, welcher in einem mit Kohle ausgefütterten Tontiegel oder einem Graphittiegel untergebracht ist, bei Weißglut gebrannt.

Die zu verwendenden Stoffe, Zink, Salzsäure und Ammoniak, müssen chemisch rein sein. Zink und Säure digeriert man so lange, bis eine völlig neutrale Lösung von Chlorzink gebildet ist, was manchmal mehrere Tage währt. Bei der Fällung der ammoniakhaltigen Lösung durch Schwefelwasserstoff ist ein selbst nur geringer Überschuß von Schwefelwasserstoff zu vermeiden, andererseits ist aber auch eine vollständige Fällung erforderlich. Zu diesem Zwecke muß man gegen das Ende der Operation sehr häufig eine Probe der Flüssigkeit nehmen, diese Probe schnell filtrieren und derselben einige Tropfen einer Lösung von Ferrocyankalium zusetzen, wobei nur eine sehr unbedeutende Trübung, hervorgerufen durch Ferrocyanzink, entstehen darf. Vor allen Dingen ist die Bildung von Wasserstoffdisulfid zu vermeiden, welches erzeugt wird, wenn die Fällung durch Schwefelwasserstoff zu sehr beschleunigt wird oder dieselbe unter Druck stattfindet; denn es tritt nachträgliche Zersetzung dieses Disulfids in Schwefel ein, welcher die Phosphoreszenz vernichtet. Sobald die Fällung vollendet ist, läßt man die Flüssigkeit 12 Stunden hindurch ruhig stehen, man dekantiert dann, wäscht mehrere Male durch Dekantieren, schüttet hernach den Niederschlag auf ein Saugfilter und beendet das Waschen mit destilliertem, kohlensäurefreiem Wasser. Das Trocknen geschieht am besten im luftleeren Raume über absorbierenden Körpern, z. B. Schwefelsäure. Das Calcinieren

erfordert keine anderen Vorsichtsmaßregeln als diejenigen, welche üblich sind, um die calcinierten Produkte vor jeder Oxydation zu bewahren. Das nach dem beschriebenen Verfahren erhaltene phosphoreszierende Schwefelzink kann mit Malerbindemitteln vermischt werden, um dann zum Weißen, zum Abtönen und zu verschiedenen Malereizwecken (Öl-, Tempera-, Pastell-, Enkaustik- usw. Malerei) auf beliebigen Gegenständen, wie Stein, Holz, Marmor usw., Verwendung zu finden. Solche Bindemittel sind bekanntlich die fetten und die flüchtigen Öle, Gummi, Wachs, Harz, Albumin, Stärke, Leim, Fettkörper, Schminke, Goldcream usw.

Bis jetzt wird die Darstellung des reinen Schwefelzinks als Malerfarbe noch nicht im großen betrieben; doch wäre sie nicht unpraktisch, denn wenn es im großen gelänge, z. B. aus gerösteter Zinkblende, die nach der Röstung zum größten Teil ZnO darstellt, wenn die reinste Blende angewendet wird, das Zinkoxyd durch Behandlung mit Ätznatronlauge in Lösung zu bringen, so würde diese Lösung durch H_2S oder Na_2S gefällt werden können, ohne daß große Kosten entstehen, da das angewendete Natron bis auf den unvermeidlichen Arbeitsverlust wieder erhalten wird.

Dagegen kommt als weiße Malerfarbe ein Produkt im Handel vor, das aus Permanentweiß und Schwefelzink besteht und Lithopone genannt wird. Es wird unten davon das Nötige angeführt.

Auf dem Umstande, daß das Schwefelzink selbst eine weiße Farbe ist, beruht die Unveränderlichkeit des Zinkoxyds gegen die Einwirkung von schwefelhaltigen Gasen, welche das Zinkoxyd in Schwefelzink verwandeln können. Denn, da das Produkt der Einwirkung dieser Gase wieder weiß ist, so wird dadurch das äußere Ansehen eines Zinkoxydanstrichs nicht beeinträchtigt, wenn auch die Oberfläche eine chemische Veränderung erfahren hat.

3. Lithopone.

Unter Lithoponen im allgemeinen Sinne versteht man Gemische von Zinksulfid nebst Zinkoxyd mit den Sulfaten alkalischer Erden, im engeren Sinne solche mit Baryumsulfat. Die industrielle Einführung der Lithopone hat man namentlich Orr zu verdanken. Er laugte rohes Schwefelbaryum, erhalten durch Glühen von Schwerspat mit Kohle, aus, teilte die Lösung in zwei Teile und versetzte den einen Teil mit Chlorzinklösung; hierbei bildet sich ein Niederschlag von Schwefelzink, während Chlorbaryum in Lösung geht. Ohne den Niederschlag abzufiltrieren, wird zu dem Gemisch der übrige Teil der Schwefelbaryumlösung und eine Lösung von Zinksulfat hinzugefügt, so daß der schließlich gebildete Niederschlag aus einem Gemisch von Schwefelzink und Baryumsulfat besteht. Dieser Niederschlag wird nach dem Waschen und Trocknen auf dem Herde bis zur Rotglut erhitzt und dann in kaltem Wasser

abgeschreckt, wodurch das Lithopone eine Verdichtung seiner Beschaffenheit erfährt. Durch das Glühen geht ein Teil des Zinksulfids in Zinkoxysulfid und schließlich in Zinkoxyd über, so daß im fertigen Lithopone ein Gemisch von Zinksulfid, Zinkoxysulfid, Zinkoxyd und Baryumsulfat vorhanden ist. Später hat Orr Zinkerze durch Calcinieren in Zinksulfat übergeführt, mit Wasser ausgelaugt und die Lösung (1,15 spezifisches Gewicht) mit einer Lösung (1,06 spezifisches Gewicht) von Strontiumsulfat, erhalten durch Glühen von Strontiumsulfat mit Kohle, ausgefällt, wodurch ein Niederschlag von Schwefelzink und Strontiumsulfat erhalten wird, der in oben angedeuteter Weise weiter behandelt wird.

William fällt Chlorzink mit Schwefelcalcium, filtriert, setzt Chlorbaryum hinzu und fällt mit Glaubersalz; der fertigen Farbe wird etwas Magnesia zugesetzt, wodurch sich dieselbe besser mit Öl oder Firnis verarbeiten läßt.

Nach Griffith verwendet man das Calciumsulfid aus den Rückständen der Leblancsodafabrikation, welches, mit Zinkvitriol vermischt, einen Niederschlag von Schwefelzink und Calciumsulfat (Gips) ergibt. Man vermischt ferner mit Chlorbaryumlösung und fällt mit Bittersalz, so daß der fertige Niederschlag aus Zinksulfid, Baryumsulfat und Gips besteht. Man kann auch Chlorbaryum mit Zinksulfat im Überschuß ausfällen und dann Schwefelcalcium hinzufügen oder ein Gemisch von Chlorbaryum und Schwefelbaryum (bzw. Schwefelcalcium) zu gleicher Zeit mit Zinkvitriol zur Ausfällung bringen usw. Je nach den angewandten Mengen der Salze besitzt der Niederschlag die erwünschte Zusammensetzung. Die besten Resultate werden indes erhalten durch Anwendung von Mehrfachschwefelcalcium, welches durch Kochen von 35 Tln. Calciumsulfid mit 60 Tln. Schwefel erhalten wird.

Es ist bemerkenswert, daß man keine gute Farbe erhält, wenn man die einzelnen Bestandteile der Lithopone, d. h. Schwefelzink, Baryumsulfat usw., zusammen vermischt oder vermahlt. Es scheint dies darauf zu beruhen, daß bei der Ausfällung in einem flüssigen Medium, bzw. zu gleicher Zeit, die innige Mischung der Niederschläge viel wirksamer erzielt werden kann, als beim einfachen Vermahlen der fertigen Körper.

Es mögen jetzt einige Darstellungsmethoden der Lithopone, von denen einige größere Anwendung gefunden haben, angeführt werden.

Claus verwendet (D. R.-P. Nr. 6733) nicht Zinksalze, wie Chlorzink, Zinkvitriol, sondern die Lösungen von Zinkoxyd in Ätzalkalien, welche er mit Schwefelalkalien, Schwefelammonium, Schwefelbaryum usw. zur Ausfällung bringt. Dadurch gewinnt er Ätzalkalien als Nebenprodukt laut folgendem Schema:

$$Zn(ONa)_2 + Na_2S + 2\,H_2O = ZnS + 4\,NaOH.$$

Wird statt Schwefelnatrium das Schwefelbaryum oder Schwefelcalcium angewendet, so erhält man ein Gemisch von Schwefelzink mit Barythydrat

bzw. Kalkhydrat, welches mit Schwefelsäure versetzt den Lithoponeniederschlag ergibt.

Die Doppelniederschläge von Schwefelzink und schwefelsaurem Baryt, auch Schwefelzink und schwefelsaurem Kalk, sowie überhaupt alle Gemenge von gefälltem Schwefelzink, hergestellt aus Schwefelalkalien mittels Zinksalzen, wie sie in der Farbentechnik als weiße Deckfarben eingeführt sind, haben stets eine nicht unbedeutende Menge freien Schwefel im Produkte mitgefällt. Dieser Schwefel wird im Fabrikationsprozesse abgeröstet. Hierbei hat man bis jetzt mit zwei Übeln zu kämpfen gehabt: entweder die Abröstung ist zu schwach, so daß freier Schwefel im Produkt verbleibt und bei jeder Bleiverbindung in Farbe und Firnis störend auftritt, oder die Abröstung ist so stark, daß bei dem im gewöhnlichen Röstprozesse unvermeidlichen Luftzutritte auch das Schwefelzink mit zersetzt wird, wodurch sich ein sehr schwer lösliches basisches Zinksulfat im Produkte bildet und Qualität und Trockenfähigkeit der Farbe verdirbt. Das Abrösten der Niederschläge und Gemenge geschieht nach dem Verfahren von Meißner (D. R.-P. Nr. 3589) in einer Muffel, in welche an der dem Abzuge entgegengesetzten Seite hochgespannter überhitzter Wasserdampf hineingepreßt wird. Bei mindestens 400° C Dampfhitze in einer weißglühenden Muffel wird das Schwefelzink vollständig in Zinkoxyd umgewandelt. Durch den überhitzten Wasserdampf wird aller freie Schwefel schneller und vollständig in schweflige Dämpfe umgesetzt, während der kräftige Strom diese Dämpfe mitreißt und gleichzeitig die atmosphärische Luft ausschließt. Mit etwa sich zersetzendem Schwefelzink setzt sich der Wasserdampf dabei in Schwefelwasserstoff und Zinkoxyd um und reißt das Gas ebenfalls mit fort; und man kann derart bei dem erforderlichen Hitzegrad alles Schwefelzink in Zinkweiß umsetzen. In jedem Falle wird das Farbeprodukt rein von freiem Schwefel und basischem Zinksulfat.

Nach dem D. R.-P. Nr. 6151 desselben Erfinders wird Wasserdampf durch Kohlensäure ersetzt, indem man z. B. vollständig sauerstofffreie Feuergase mittels eines Körtingschen Apparates, eines Exhaustors oder dergleichen einführt; man erhält schließlich dasselbe Resultat, nämlich ein technisch höher verwertbares calciniertes, absolut reines Zinkoxysulfid.

Versetzt man nach Ludwig (D. R.-P. Nr. 45 952) eine konzentrierte Lösung von schwefelsaurem Zink mit so viel einer gesättigten Lösung von Chlornatrium, daß auf 1 Mol. $ZnSO_4$ mindestens 2 Mol. NaCl vorhanden sind, oder löst man in einer Lösung von schwefelsaurem Zink von etwa 1,27 spezifischem Gewicht eine entsprechende Menge Chlornatrium auf, oder löst man endlich in einer Kochsalzlösung eine entsprechende Menge Zinksulfat auf, am zweckmäßigsten so, daß eine Lösung von etwa 1,37 spezifisches Gewicht erhalten wird, so scheidet sich, wenn die Flüssigkeit auf 14 bis 12° abgekühlt wird, Glaubersalz

aus, während Chlorzink in Lösung bleibt. Wählt man die Verhältnisse so, daß in konzentrierter Lösung auf 1 Mol. Zinksulfat 3 Mol. Chlornatrium vorhanden sind, so scheidet sich schon bei 20° C Glaubersalz aus. Die Ausscheidung von Glaubersalz ist stets um so vollständiger, je stärker abgekühlt wird. Die Chlorzinklösung scheidet beim Versetzen mit Schwefelbaryum Schwefelzink aus. In Lösung bleibt Chlorbaryum, das mit einer Lösung des oben gewonnenen Glaubersalzes gemischt wird, wobei schwefelsaurer Baryt (Blanc fixe) entsteht. Das dann in Lösung befindliche Chlornatrium wird aufs neue in den Prozeß eingeführt. Den Verlauf der Prozesse zeigen folgende Gleichungen:

$$ZnSO_4 + 2\,NaCl = ZnCl_2 + Na_2SO_4,$$
$$ZnCl_2 + BaS = ZnS + BaCl_2,$$
$$BaCl_2 + Na_2SO_4 = BaSO_4 + 2\,NaCl.$$

Für die Herstellung von „Sulfopone" wird nach Steinau (D. R.-P. Nr. 74591) Schwefelbaryum durch Schwefelcalcium ersetzt. Der Niederschlag enthält dann nach der Gleichung: $CaS + ZnSO_4 = CaSO_4 + ZnS$ mehr oder weniger schwefelsaures Calcium an Stelle des schwefelsauren Baryums. Das Schwefelcalcium wird in löslicher Form dadurch erhalten, daß 50 Tle. Schwefelblüte mit 50 Tln. Ätzkalk in 1000 Tln. Wasser gekocht werden. Es entstehen neben einfachem Calciumsulfid auch Polysulfide des Calciums (CaS_3, CaS_5), welche wesentlich zur Erzielung eines weicheren und geschmeidigeren Produktes beitragen, als es das gewöhnliche Lithopone ist. Es wird nämlich beim Ausfällen des Schwefelzinks, bei einer Temperatur von 44° C, etwas freier Schwefel mit niedergerissen; derselbe wird beim nachfolgenden Ausglühen des Niederschlages bei einer Temperatur von 250 bis 300° C wieder frei und erzeugt bei seinem Entweichen eine Auflockerung der ganzen Masse. Während nach dem früheren Verfahren das Lithopone-Glühprodukt noch heiß in Wasser abgeschreckt werden mußte, ist dies bei dem oben beschriebenen Sulfoponeprodukt nicht nötig.

Claus benutzt (D. R.-P. Nr. 26418) zur Herstellung von Schwefelzink und Strontiumoxydhydrat die Kombination folgender Prozesse: Die Zersetzung von Strontiumsulfhydrat durch Alkali und die Benutzung der so erhaltenen Lauge von Alkalisulfhydrat zum Ausfällen der Lösungen von Zinkoxyd in kohlensaurem Ammoniak oder von kohlensaurem Zink in Ammoniak, sowie das Kaustifizieren des hierbei entstandenen kohlensauren Alkalis für Benutzung der Lauge zur Zersetzung neuer Mengen von Strontiumsulfhydrat.

Meißner verfährt (D. R.-P. Nr. 4626 und 5926), um Mischungen von Blanc fixe und Zinkweiß zur Bereitung von Ölfarben verwendbar zu machen, folgendermaßen. Zu einer Lösung von Natriumcarbonat wird so lange reines Zinksulfat gesetzt, als ein Niederschlag von Zinkcarbonat entsteht.

Dann fügt man unter Umrühren Chlorbaryum hinzu, bis alle Schwefelsäure des entstandenen Natriumsulfats als Baryumsulfat ausgefällt ist. Der Niederschlag wird ausgewaschen und getrocknet. Sodann bringt man dieses getrocknete Gemenge von Zinkcarbonat und Baryumsulfat in eine gleichmäßig durchglühte Muffel, bis es in möglichst kurzer Zeit gleichmäßig glüht, und zieht es dann in kaltes Wasser. Das Glühen bewirkt die Umwandlung des Zinkcarbonats zu Zinkweiß; das Abschrecken dieser geglühten Masse bewirkt: a) ein Verdichten dieses Zinkweiß zu bedeutend stärkerer Deckkraft; b) die Zerstörung der Struktur der kleinsten Teilchen des schwefelsauren Baryums und dadurch Aufhebung der lichtbrechenden Eigenschaft; c) die innige Durchsetzung beider erleichtert und erhöht den in a) und b) angestrebten Zweck in dem Maße, daß das Gesamtprodukt stärker deckt, als jeder Körper für sich allein, also auch eine weit höhere technische Verwertung findet, als das Gemenge der separat dargestellten beiden Körper.

Ebenfalls ein Gemisch von Zinkoxyd und Baryumsulfat wird nach dem D. R.-P. Nr. 80751 von Alberti nach folgender Methode dargestellt. Gemahlener Zinkvitriol wird mit der äquivalenten Menge kohlensaurem Kalk (Kreide) oder kohlensaurem Baryt (Witherit) innigst gemischt und dieses Gemisch in geeigneten Öfen mehrere Stunden einer mäßigen Glühhitze ausgesetzt. Die gesamte Masse schmilzt zunächst in dem Kristallwasser und findet dadurch eine außerordentlich feine Verteilung und Mischung der Körper statt. Bei stärkerer Erwärmung bläht sich die Masse unter Verflüchtigung des Kristallwassers auf und zersetzt sich bei fortgesetztem mäßigen Glühen unter gleichzeitigem Fortgange der Kohlensäure allmählich zu Zinkoxyd und schwefelsaurem Kalk bzw. schwefelsaurem Baryt. Die Zersetzung der beiden Körper tritt im Gemisch unter Wechselwirkung bei sehr viel geringerer Glühhitze ein als bei jedem einzelnen der Körper für sich, d. h. sowohl Zinkvitriol wie kohlensaurer Kalk und kohlensaurer Baryt erfordern zur Zersetzung in Zinkoxyd und Schwefelsäure bzw. in Kohlensäure und Kalk oder Baryt eine sehr bedeutend höhere Temperatur, als zur Umsetzung des angeführten Gemisches dieser Körper notwendig ist. Für die Zersetzung desselben zum weitaus größten Teile genügt längeres Glühen über einem einfachen guten Bunsenbrenner, während bei derselben Temperatur die Zersetzung von Zinkvitriol und kohlensaurem Kalk nur zum kleineren Teil, die Zersetzung von kohlensaurem Baryt überhaupt nicht erfolgt. Die gleichen Resultate werden in einem gewöhnlichen Glühofen erzielt, während die Zersetzung des kohlensauren Baryts für sich nur in ganz besonders konstruierten Glühöfen bei der vier- bis sechsfach hohen Glühtemperatur gelingt. Das Glühen des Gemisches im Ofen wird nur so lange fortgesetzt, bis noch eine geringe Menge von unzersetztem Zinkvitriol bzw. kohlensaurem Kalk oder kohlensaurem Baryt vorhanden ist, da dadurch die Trockenfähigkeit der Farbe

ganz außerordentlich erhöht wird. Die durch Glühen erhaltene Masse wird nach dem Erkalten gemahlen und ist bei der Weichheit derselben leicht eine sehr große Feinheit zu erzielen. Die so erhaltenen Farben — „Zinkanhydrid" und „Zinkbaryt" — besitzen sehr gute Deckkraft, welche durch die außerordentlich feine Verteilung der Farbe hervorgerufen wird, die in der Schmelzung des Gemisches der Körper und allmählichen Zersetzung derselben bei mäßiger Temperatur begründet ist, und ausgezeichnete Trockenfähigkeit, welche eine Folge der äußerst fein in der ganzen Masse verteilten geringen Menge von unzersetztem schwefelsaurem Zinkoxyd ist. Sie eignen sich als Ersatz für Blei- und Zinkfarben, Lithopone und Sulfopone und sind in dieser Beziehung von höherem technischen Wert als die bis jetzt bekannten Blei- und Zinkfarben. Sie können, wenn aus reinen Rohmaterialien hergestellt, als weiße bis weißgelbliche Farben, wenn aus weniger reinen Materialien gewonnen, für sich oder in Verbindung mit anderen bunten Farben als gute Ölanstrichfarben, namentlich als rasch trocknende Fußbodenfarbe Verwendung finden.

Die Lithopone sind im allgemeinen als das beste Ersatzmittel für Bleiweiß zu betrachten, sowohl in Hinsicht auf die Farbe, wie auf die Deckkraft. Sie mischen sich gut mit Ölen usw. und lassen sich vorzüglich verstreichen. Durch Schwefelwasserstoff werden sie nicht geschwärzt. Dagegen zeigen sie je nach der Zusammensetzung einen mehr oder minder gelblichen Stich. Lithopone sind in Säuren nur zum Teil löslich; der lösliche Anteil enthält Zink eventuell Calcium, der unlösliche Baryum, Calcium usw.

4. Zinkcarbonat, $ZnCO_3$.

Nach Hinsberg (D. R.-P. Nr. 38793) wird zwecks Darstellung von als weiße Farbe verwendbarem Zinkcarbonat Chlorzink- oder Zinksulfatlösung mit Ammoniak versetzt, in die Flüssigkeit Kohlensäure eingeleitet und das ausgefallene gallertartige Zinkcarbonat behufs Reinigung in Wasser gekocht und getrocknet.

5. Zinksilikat.

Quentin van Gelder stellt (D. R.-P. Nr. 21911) eine Lösung von kieselsaurem Natron von 20° Bé (Lösung 1), dann eine solche von essigsaurem Zinkoxyd von 18° Bé dar (Lösung 2) und läßt 100 Liter der Lösung 2 unter ständigem Umrühren in 100 Liter der Lösung 1 einfließen. Nach tüchtigem Rühren wird der entstandene dicke Niederschlag von kieselsaurem Zinkoxyd auf Leinwandfilter gebracht, um den größten Teil des Filtrates (essigsaures Natron) durch freiwilliges Abtropfen zu entfernen. Nach Verlauf von 12 bis 18 Stunden wird so lange ausgesüßt, bis das ablaufende Wasser vollständig geschmacklos geworden, worauf der Niederschlag auf dem Filter trocknet, bis er Risse zeigt.

Die Trocknung wird nun unterbrochen. Unterdessen hat man 100 kg reines Zinkweiß mit 200 Liter reinstem Leinöl in einem passenden Gefäße in zweckentsprechende innige Vermischung gebracht. Zu dieser Mischung wird die ganze Masse des dargestellten, noch feuchten kieselsauren Zinkoxyds gegeben und beides nach Bedürfnis, etwa 48 Stunden lang, ohne Unterbrechung gerührt. Hierauf setzt man nochmals 100 kg reines Zinkweiß zu, mischt, verdünnt dann mit 50 Liter Terpentinöl und reibt schließlich das Ganze nochmals in einer geeigneten Farbenreibvorrichtung energisch durcheinander. Die angegebenen Mengenverhältnisse und bezeichneten Ingredienzien liefern einen rein weißen Anstrich, dem man zur Erzielung farbiger Anstriche die gewünschten Farben in entsprechender Menge zumischt. Die wie beschrieben dargestellte Anstrichfarbe bildet keine Bodensätze, d. h. hält ihr Pigment in steter Suspension; sie hält sich ohne Veränderung und ist jederzeit zum Gebrauch fertig, ohne daß ein Durcheinanderschütteln, Verdünnen und Abklären nötig würde.

D. Weiße Barytfarben. Blanc fixe. Permanentweiß.

Unter den Barytfarben wurde bei Erdfarben des gemahlenen in der Natur vorkommenden Schwerspats erwähnt, welcher nicht sowohl als eine Farbe betrachtet werden kann, sondern als Zusatz dient, um dunklere Farben heller zu machen. Der im Mineralreiche vorkommende Witherit würde wohl die Kreide ersetzen können, wenn er nicht verhältnismäßig zu teuer wäre, besitzt aber jedenfalls keine besondere dem Maler empfehlenswerte Eigenschaften. Es werden jedoch Verbindungen des Baryts hergestellt, welche als weiße Farbe Anwendung finden; namentlich der künstliche schwefelsaure Baryt, SO_3BaO, im Handel Blanc fixe, auch Permanentweiß genannt, und das Lithopone, ein Gemenge des letzteren mit dem vorerwähnten artifiziellen Schwefelzink.

Der künstliche schwefelsaure Baryt wurde eine Zeitlang fast nur aus mineralischem Schwerspat hergestellt, da der Witherit oder kohlensaure Baryt nicht im Handel vorkam. Jetzt hat sich die Sache geändert.

Der Witherit ist, wie schon bei den Erdfarben angedeutet, zurzeit in England ein ebenso kouranter Handelsartikel, wie in Deutschland der Schwerspat. Dieser natürlich vorkommende kohlensaure Baryt bildet nicht nur zur Darstellung des künstlichen schwefelsauren Baryts, sondern auch für die Gewinnung aller anderen Barytsalze das bequemste Rohmaterial, und sein Preis ist ein so niedriger, 3 Pfund Sterling pro englische Tonne, daß es meistens vorteilhafter ist, ihn zu benutzen, als die größeren Kosten anzuwenden, welche die schwierigere und umständlichere Verarbeitung des Schwerspats verursacht.

1. Fabrikation des künstlichen schwefelsauren Baryts aus Schwerspat.

Die Darstellung des künstlichen schwefelsauren Baryts aus Schwerspat beruht darauf, daß fein gepulverter Schwerspat durch Glühen mit Kohle oder kohlenstoffhaltigen Körpern zu Schwefelbaryum reduziert wird:

$$BaSO_4 + 4\,C = BaS + 4\,CO,$$

indem dem Schwerspat durch die Kohle C sämtlicher Sauerstoff O unter Bildung von gasförmigem Kohlenoxyd CO entzogen wird. Dieses Schwefelbaryum löst sich nun in Chlorwasserstoffsäure oder Salzsäure zu Chlorbaryum auf, das in dem mit der Salzsäure angewendeten Wasser löslich ist:

$$2\,BaS + HCl = BaCl_2 + H_2S.$$

Das Schwefelbaryum löst sich auch an und für sich, jedoch unter teilweiser Zersetzung, in Wasser auf zu einer gelben, sehr veränderlichen Flüssigkeit.

Die erwähnte Auflösung des Schwefelbaryums in Salzsäure, HCl, erfolgt unter Entwickelung von Schwefelwasserstoffgas, H_2S, welches natürlich auf passende Weise fortzuschaffen ist. Zu der erhaltenen wässerigen Auflösung von Chlorbaryum wird nun so lange verdünnte Schwefelsäure gesetzt, als noch ein Niederschlag erfolgt, und dieser weiße, schwere Niederschlag bildet den künstlichen, schwefelsauren Baryt. Zugleich wird bei dieser durch die Gleichung:

$$BaCl_2 + H_2SO_4 = BaSO_4 + HCl$$

versinnlichten Fällung die zur Lösung des Schwefelbaryums verwendete Salzsäure wieder frei und kann daher bis auf den durch die Arbeit selbst unvermeidlich verloren gehenden Anteil aufs neue zur Lösung von Schwefelbaryum Anwendung finden.

Der durch Absetzen und darauf folgendes Abziehen der überstehenden Flüssigkeit erhaltene Niederschlag ist von der anhängenden und verloren gehenden Salzsäure nur durch Auswaschen zu befreien, um so das Blanc fixe en pâte, oder aber getrocknet die unter oben angeführten Benennungen vorkommenden weißen Farben herzustellen. Wenn auch der Schwerspat andere Metall- und Erdmetallverbindungen als Verunreinigungen enthält, so gehen diese doch nicht mit in das Blanc fixe ein, weil diese Metalle oder ihre Oxyde nicht durch die Schwefelsäure aus ihrer salzsauren Lösung gefällt werden; aber die angewandte Salzsäure kann doch nur eine Zeitlang wieder gebraucht werden, weil sich jene fremden, durch die Schwefelsäure nicht niedergeschlagenen Körper nach und nach darin anhäufen und das Auswaschen der Niederschläge erschweren.

Es ist jedem Chemiker, der sich mit Analysen beschäftigt, bekannt, daß der durch lösliche Barytsalze in Lösungen von Schwefelsäuresalzen, zum Zwecke der

Schwefelsäurebestimmung erzeugte Niederschlag von schwefelsaurem Baryt infolge seiner außerordentlich feinpulverigen Beschaffenheit sich meistens schwer filtrieren läßt und durch die feinsten Filter hindurchgeht. Diese Beschaffenheit des Niederschlages wird durch starken Zusatz von Salzsäure insofern aufgehoben, als dadurch der Niederschlag mehr eine kristallinische Form erhält, sich dann leichter absetzt und besser von der Flüssigkeit trennen läßt. Fällt man daher Chlorbaryum bei der Darstellung des Permanentweißes mit freier Schwefelsäure, so entsteht dieser gröbere und kristallinische Niederschlag durch die Einwirkung der aus dem Chlorbaryum frei gewordenen Salzsäure, die man also nicht erst zuzusetzen braucht, um das leichtere Absetzen des Niederschlages zu veranlassen. Fällt man dagegen Chlorbaryum statt mit freier Schwefelsäure mit der Lösung eines neutralen schwefelsauren Salzes, so entsteht hierbei nicht freie Salzsäure, sondern durch Wechselzersetzung des Chlorbaryums mit dem schwefelsauren Salze ein entsprechendes neutrales Chlorsalz, in dessen Lösung nun der schwefelsaure Baryt niederfällt. Letzterer Niederschlag ist aber nach Meißner in Schöningen, weil von höchst fein zerteilter, mehr amorpher Beschaffenheit, bei seiner Anwendung als Farbe weit deckender, als der vorerwähnte, aus salzsäurehaltiger Flüssigkeit niederfallende schwefelsaure Baryt von mehr kristallinischer Form. Meißner fällt daher das Chlorbaryum in neutraler Lösung mit neutralen schwefelsauren Salzen statt mit Schwefelsäure, und erhält dadurch zwar ein besseres Produkt, als das durch Fällen mit Schwefelsäure gewonnene Blanc fixe, das aber jedenfalls viel teurer wird, weil dabei jedenfalls alle zur Darstellung des Chlorbaryums angewandte Salzsäure nebst der Base des schwefelsauren Salzes verloren gehen, wenn als letzteres nicht vielleicht feingemahlener reiner Gips anwendbar ist. Wie dann aber die Schwierigkeiten beim Auswaschen und Filtrieren des Produktes überwunden werden, ist mir nicht bekannt.

Meißner hat außerdem gefunden, daß durch Glühen des so erhaltenen, getrockneten, schwefelsauren Baryts, Ausziehen desselben in kaltem Wasser, Mahlen, Trocknen und abermaliges Pulverisieren ein in noch weit höherem Grade deckendes Produkt erhalten werde, weil der schwefelsaure Baryt infolge dieser Behandlungsweise noch mehr den amorphen Zustand annehme, was auch ganz wahrscheinlich ist.

Nach seinem D. R.-P. Nr. 4626 wird der durch ein schwefelsaures Salz gefällte, amorphe, schwefelsaure Baryt vollständig getrocknet, die trockene Masse der hellen Rotglut ausgesetzt, z. B. in einem gleichmäßig durchglühten Muffelofen, so daß die ganze Masse in möglichst kurzer Zeit gleichmäßig ins Glühen gerät, und diese Masse sodann in kaltes Wasser gegeben; sie zerfällt in einen Farbenschlamm, in welchem die kleinsten Teilchen, analog z. B. dem geglühten Quarz, sich mit Rissen überzogen haben und dadurch ihre lichtbrechende Eigen-

schaft verlieren. Dieser Schlamm, gehörig naß gemahlen und getrocknet, bildet einen Farbekörper, der nunmehr mit jeder beliebigen anderen Farbe gemengt oder auch nur nüanciert in der gesamten Farbenindustrie als giftfreier Deckkörper an Stelle des Bleiweiß treten kann. Nüancierungen durch Zusätze bewirkt man derart, daß man diese für sich in Wasser löst, dasselbe erkalten läßt, und dieses nun unter Umrühren zum Abschrecken des glühenden Barytumsalzes benutzt.

Gemäß Scheiding (D. R.-P. Nr. 6722) wird Schwerspat in einem äußerst feinen Pulver mit 25 Proz. fein gemahlener, fetter Steinkohle innig gemengt, in Portionen von 50 kg in Schamotteretorten der Weißglut ausgesetzt und in dieser Temperatur 18 Stunden erhalten. Das Reduktionsprodukt wird mit so viel heißem Wasser ausgelaugt, daß die Laugen beim Erkalten 4 bis 5° Densimeter gleich 1,04 bis 1,05° spezifisches Gewicht zeigen. Stärkere Laugen geben kein so schönes Produkt. Sodann bereitet man sich eine Lösung von schwefelsaurem Natron von 8 bis 10° Densimeter gleich 1,08 bis 1,10° spezifischem Gewicht, welche mit so viel reinem Schwefelnatrium versetzt ist, daß alle dadurch fällbaren Verunreinigungen des Glaubersalzes sicher ausgefällt werden. Die Fällung von schwefelsaurem Baryt geschieht nun dadurch, daß die oben angeführte Schwefelbaryumlösung in die geklärte und filtrierte Lösung von schwefelsaurem Natron eingeleitet wird, bis eine herausgenommene Probe mit Chlorbaryum eben noch eine Trübung zeigt. Man läßt den Niederschlag absetzen, hebert die klare Lösung von Schwefelnatrium ab und wäscht den Niederschlag so lange aus, bis das Waschwasser mit Bleilösung keine Reaktion auf Schwefelnatrium mehr zeigt. Hierauf wird der Niederschlag mit Salzsäure stark angesäuert und so lange Chlorgas eingeleitet, bis die Flüssigkeit stark danach riecht. Nach 24 Stunden, während welcher Zeit häufig umgerührt wird, setzt man das Auswaschen fort, bis der Niederschlag auch nicht die geringste Spur freier Säure mehr zeigt. Das aus Schwerspat erzeugte Blanc fixe hält zuweilen fein ausgeschiedenen Schwefel sehr hartnäckig zurück, wodurch die Farbe unansehnlich wird und mit der Zeit leicht ein Nachsäuern des Blanc fixe infolge allmählicher Oxydation des Schwefels eintritt. Diesem Übelstande wird durch obiges Verfahren vollkommen abgeholfen, indem das Schwefelbaryum in den Fällbottichen nie vorwaltet, und der trotzdem noch ausgeschiedene Schwefel durch das Chlor oxydiert und beim nachherigen Auswaschen vollkommen entfernt wird.

Zur Darstellung des Blanc fixe können laut Rickmann (D. R.-P. Nr. 19073) zwei Wege eingeschlagen werden:

1. Schwerspat wird in bekannter Weise mit Kohle reduziert, die erhaltene geschwefelte Baryumverbindung mit Salzsäure zu Chlorbaryum und Schwefelwasserstoff zerlegt, letzterer zu schwefliger Säure verbrannt und diese mit oxy-

dierenden Agenzien in eine Lösung von Chlorbaryum geleitet; hierbei findet eine sofortige Ausscheidung von Baryumsulfat (Blanc fixe) in sehr feiner Form statt: $BaCl_2 + SO_2 + O + H_2O = BaSO_4 + 2\,HCl$. Die Zersetzung des Baryumsulfids findet zweckmäßig in einem mit Rührwerk versehenen, geschlossenen Gefäß statt; man kann sowohl die unausgelaugte Schmelze als auch die durch Auskochen der Schmelze erhaltene Lösung mit Salzsäure behandeln. Die durch Verbrennen des entstandenen Schwefelwasserstoffes gebildete schweflige Säure wird in einen mit Querstücken angefüllten Holzturm geleitet, in welchem von oben eine Lösung von Chlorbaryum herabfließt; durch ein zweites Rohrstück wird die zur Oxydation nötige Menge Chlor eingeleitet. Von dem Turme fließt die Lösung in einen Klärbottich, worin sich das gebildete Baryumsulfat absetzt; die darüber stehende Lösung von Salzsäure dient wieder zur Zersetzung von neuen Mengen Baryumsulfids und Bildung von Chlor aus Braunstein bzw. regenerierten Chlorrückständen.

2. Schwerspat wird mit Kohle und äquivalenter Menge Chlormagnesium in einem Herdofen bei Zutritt von Luft zusammengeschmolzen. Es bildet sich Chlorbaryum, Magnesia und schweflige Säure; letztere wird in einen mit Magnesia (ausgelaugten und abgeschlämmten Schmelzrückständen), Kalk oder deren Carbonaten angefüllten Turm geleitet. Es bildet sich Magnesium- und Calciumsulfit, welche mit Chlorbaryum in Baryumsulfit und unter oxydierenden Einflüssen in Baryumsulfat übergehen:

$$BaSO_4 + 4\,C + MgCl_2 + O_3 = BaCl_2 + MgO + SO_2 + 4\,CO.$$
$$MgO + SO_2 + H_2O = MgSO_3 + H_2O.$$
$$MgSO_3 + BaCl_2 + O = BaSO_4 + MgCl_2.$$

Nach beiden Methoden gelangt der Schwefelsäuregehalt des Schwerspats zur direkten Ausnutzung für Darstellung von Blanc fixe. Um das entstandene Blanc fixe in einen trockenen Zustand zu bringen, wird das durch Auspressen möglichst vom anhängenden Wasser befreite Blanc fixe mit Alkohol zu einem Brei angerührt; der Alkohol nimmt beim Abdestillieren das anhängende Wasser mit fort, und es bleibt ein trockenes, weißes, lockeres, gut deckendes Pulver zurück, während man beim einfachen Trocknen eine harte, scharfe, schlecht deckende Masse erhält, weshalb man diese Farbe bis jetzt immer en pâte in den Handel brachte. Der abdestillierte Alkohol wird wieder mit Kalk rektifiziert und zum Trocknen neuer Mengen Blanc fixe benutzt.

Die Fabrikation des Blanc fixe aus Schwerspat kann im großen folgendermaßen geschehen. Man erbaut sich eine Art Töpferofen, Porzellan- oder Ultramarinofen von solcher Einrichtung, daß man darin eine bedeutende Anzahl tönerner Tiegel aufeinander stellen und sie einer sehr starken Rotglühhitze aussetzen kann. Auch ist es nötig, daß der Ofen,

wenn man das Feuer ausgehen lassen will, recht genau durch Zustellen der Feuerräume und eines Schornsteinschiebers verschlossen werden kann.

Natürlicher Schwerspat wird sehr fein gemahlen oder in Ermangelung der nötigen Anstalt dazu so angekauft. Dann hat man sehr fein gemahlene Holzkohlen oder besser fein gemahlene backende Steinkohlen nötig und irgend ein wohlfeiles klebriges Material, als Teer, Steinkohlenteer, Leinsamenmehl, Ölkuchen, Kleie oder etwas ähnliches, welche, mit festen Körpern angemengt, diesen einen gewissen Zusammenhang geben. Doch müssen diese Stoffe organischer Natur sein und bei der Erhitzung verkohlen. Man wägt nun auf einen Haufen 200 kg trockenen gemahlenen Schwerspat und 50 kg gemahlene Kohle, schaufelt das Ganze gut durcheinander und siebt es nötigenfalls noch durch ein Sieb, um Klümpchen zu zerteilen und das Gemenge recht vollkommen zu machen; darauf vermischt man es mit Teer, Steinkohlenteer usw. und formiert daraus einen zähen Teig. Wird Kleie, Ölkuchen oder ein ähnliches Bindemittel angewendet, so werden diese Materialien auch trocken zugemischt, und das Ganze wird dann mit Wasser zur Teigform angemengt. Der Teig wird hierauf in diejenigen Tiegel fest eingedrückt oder eingefüllt, welche in den bezüglichen Ofen gebracht werden sollen. Es taugen dazu Tiegel von guter Töpfermasse; ihre Form ist gleichgültig. Man macht sie etwas konisch und versieht sie mit einem starken Deckel, wie für Ultramarin, so daß die Deckel als Unterlage für die darauf zu setzenden Tiegel dienen können; oder man gibt ihnen die Form kleiner Porzellankapseln, so daß der Boden des zweiten als Deckel des ersten dient und nur der obere mit einem besonderen Deckel versehen zu sein braucht. Diese Tiegel werden nun in den Töpfer-, Porzellan- oder Ultramarinofen mit wenig Zwischenräumen zum Durchzug des Feuers eingesetzt, nach und nach unter allmählicher Verstärkung des Feuers zur hohen Rotglut erhitzt und einige Stunden in dieser Temperatur erhalten. Dann werden die Züge und Öffnungen in und aus dem Ofen mit Steinen versetzt, wohl mit Lehm verstrichen, ehe noch alles Brennmaterial ganz verbrannt ist, und so der Ofen erkalten gelassen. Erst nach dem Erkalten wird der Ofen aufgebrochen und werden die Tiegel oder Kapseln herausgenommen. Der Luftzutritt noch während des Glühens nach dem Ausziehen des Feuers wäre aus dem Grunde schädlich, weil das Schwefelbaryum sich leicht wieder zum Teil oxydieren und in schwefelsauren Baryt verwandeln könnte.

Der Zusatz der teerigen oder schleimigen Bindemittel kann bei sehr backenden Steinkohlen unterlassen werden, welche überhaupt hierzu am besten sind; durch diese Mittel erzielt man ein festes Zusammenkleben und Umschließen der Masse mit Kohle auch nach dem Glühen, so daß eine Oxydation nicht so leicht wieder eintritt, ferner daß die Masse in Klumpen zusammensickert und sich von den Tiegeln loslöst, ohne daß Gewalt dazu nötig wäre.

Den geglühten Inhalt der Tiegel macht man nun aus denselben los und schüttet ihn in hölzerne Kufen. Es könnte nun zwar das Schwefelbaryum vermittelst Wasser aufgelöst werden, und man erhielte so im Rückstande die Kohle; doch ist es besser, zum Auflösen sogleich verdünnte Salzsäure anzuwenden, die man nach und nach zusetzt, damit das Aufschäumen nicht zu heftig wird, welches durch Schwefelwasserstoffgas verursacht wird, das in Menge entweicht. Wenn man keine Anwendung von dem Gase macht, so benutzt man nur offene Standen, die am besten im Freien stehen, wo das Gas sich rasch verbreiten kann, das in größerer Menge eingeatmet gefährliche Folgen hat. Soll aber das entbundene Schwefelwasserstoffgas noch Verwendung finden, so kann man die Lösung in geschlossenen Standen wie zur Entbindung der Kohlensäure aus Kreide vornehmen; die beste Benutzung einer so großen Menge dieses Gases würde freilich die sein, es in Apparate zu leiten, um es darin zu verbrennen und die schweflige Säure und den Wasserdampf, die dabei entstehen, zur Schwefelsäurefabrikation zu benutzen, was also in einer Schwefelsäurefabrik nebenbei recht gut vor sich gehen könnte.

Die entstehende salzsaure Barytlösung wird öfters umgerührt, damit alles Gas entweicht. Kann sie durch einen Dampfstrom aus einem Dampfkessel eine kurze Zeit zum Kochen erhitzt werden, so ist dies sehr vorteilhaft, weil dann aller Schwefel leichter zu entfernen ist, sowohl die geringe Menge, welche sich in der Flüssigkeit niedergesetzt hat, als auch das Schwefelwasserstoffgas, wovon sonst ein Teil längere Zeit absorbiert bleibt, nach welchem die Flüssigkeit auch ebensolange riecht, das aber leichter mit dem Wasserdampf entweicht.

Wenn die Auflösung erfolgt ist, erscheint die Flüssigkeit gewöhnlich trübe, nicht allein von Kohle, sondern auch von feinzerteiltem Schwefel; von diesen Unreinigkeiten muß sie befreit werden, entweder durch längeres Absetzen, oder durch Filtration. Man kann mit Vorteil dichte Flanellspitzbeutel von der Form eines Zuckerhutes gebrauchen, in welche man die Flüssigkeit aus einem Hahn so schnell laufen läßt, als das Filtrieren erfolgen will. Die Flüssigkeit, welche klar ist, sammelt man wieder in reinlichen hölzernen Standen, und den Rückstand wäscht man einige Male mit wenig Wasser aus; das Waschwasser filtriert man gleichfalls und bringt es zu der Lauge. Der gewaschene Rückstand wird weggeworfen.

Die nun noch folgende Arbeit ist sehr einfach. Man gießt in den Stand, welcher die Chlorbaryumlösung enthält, Schwefelsäure, die man vorher verdünnt hat, anfänglich in größeren, später in kleineren Portionen. Es entsteht ein milchweißer Niederschlag, von dem sich ein großer Teil bald absetzt. Um nicht zu viel Schwefelsäure zuzufügen, nimmt man öfters eine Probe aus der Stande heraus, filtriert etwas durch doppeltes oder dreifaches Druckpapier ab, und tröpfelt in die klare Flüssigkeit nun etwas Schwefelsäure; je nachdem nun noch

ein starker oder schwacher Niederschlag entsteht, kann noch mehr oder weniger Schwefelsäure zugesetzt werden. Entsteht kein Niederschlag oder keine Trübung mehr, so kann schon zu viel Schwefelsäure zugesetzt worden sein, was man vermeiden muß; denn will man die hierbei ausgeschiedene Salzsäure nachher wieder zum Auflösen von Schwefelbaryum wiederholt benutzen, so würde durch den Schwefelsäuregehalt jener Salzsäure schon in dem Auflösungsgefäße etwas schwefelsaurer Baryt gefällt werden, der mit dem schmutzigen Rückstande verloren gehen würde. Man würde somit beides, Schwefelsäure und Baryt, verlieren. Diesem vorzubeugen, hört man lieber bei der Fällung mit dem Zusatze von Schwefelsäure auf, wenn eine abfiltrierte klare Flüssigkeitsprobe mit ihr nur noch eine schwache Trübung gibt. Dann enthält die Flüssigkeit noch eine Spur salzsauren Baryt, der nicht verloren geht, wenn die Flüssigkeit wieder mit Baryt gesättigt werden soll. Wäre zu viel Schwefelsäure zugesetzt gewesen, was man erfährt, wenn die klar abfiltrierte Probeflüssigkeit mit Schwefelsäure nicht getrübt wird, dagegen mit Chlorbaryum oder mit einer Barytauflösung, zu welcher noch keine Schwefelsäure gesetzt worden war, so hilft man sich dadurch, daß man in dieselbe Stande noch so viel frische Chlorbaryumlösung, die man etwa zu diesem Behufe zur Vorsicht reserviert, unter Umrühren gießt, bis alle Schwefelsäure entfernt ist, und eine abfiltrierte Probe mit Schwefelsäure nun getrübt wird, weil wieder etwas überschüssiges Chlorbaryum vorhanden ist.

Nach Beendigung der Fällung bis zu dem angegebenen Punkte läßt man die Flüssigkeit vom schwefelsauren Baryt abklären, der sich in einigen Tagen fest absetzt. Man zapft die über dem Niederschlage stehende Flüssigkeit alsdann klar ab, um sie wie vorhin als Salzsäure anzuwenden. Der zurückgebliebene schwefelsaure Baryt muß nun auf das sorgfältigste ausgewässert und ausgesüßt werden. Dies geschieht dadurch, daß man ihn zehn- bis zwölfmal in einem großen Stand mit reinem Wasser aufrührt, nach dem jedesmaligen Absetzen das Wasser fortlaufen läßt, und dieses Verfahren so oft als gesagt wiederholt. Endlich schöpft man den Niederschlag in große Abtropffilter aus, und wenn er darin steif genug geworden ist, verpackt man ihn zum Versande in nasser Form, als Blanc fixe en pâte, oder auch, wenn es begehrt wird, trocknet man ihn und verkauft ihn als trockenes Blanc fixe; zum Trocknen kann dasselbe Verfahren eingeschlagen werden, wie zum Trocknen der Bleiweiße.

Eine zweite Methode, die den Vorteil besitzt, daß der Schwefelwasserstoff nutzbar gemacht wird, wird in folgender Weise ausgeübt. Es wird ein inniges Gemisch aus 240 bis 250 kg Schwerspat von 93 bis 95 Proz., 160 bis 170 kg Chlorcalcium von 70 bis 75 Proz. und 85 bis 90 kg Kohle hergestellt und in einem Ofen mit zwei Türöffnungen, die eine zum Beschicken mit frischem Gemisch, die andere zum Entleeren der geglühten Masse calciniert.

Der Prozeß dauert etwa 2 Stunden und wird durch Vorschieben des geglühten Postens und Einbringen des frischen kontinuierlich betrieben. Die Reaktion verläuft nach folgendem Schema:

$$BaSO_4 + 4\,C = BaS + 4\,CO.$$
$$BaS + CaCl_2 = BaCl_2 + CaS.$$

Die Schmelze zeigt eine gleichmäßig graue Farbe und einen porösen, schwammigen, scharfkantigen Bruch; sie enthält durchschnittlich etwa 60 Proz. Chlorbaryum. Die Schmelze wird mit kochendem Wasser kontinuierlich ausgelaugt, derart, daß man Laugen von 25 bis 40° Bé gewinnt, während schwächere Laugen zum Auskochen frischen Materials verwendet werden. Die Laugen werden dann in einem Reservoir mit einem Gemisch von Kohlensäure und Wasserdampf behandelt, wobei das Calciumsulfid zersetzt und der Schwefelwasserstoff in Freiheit gesetzt wird, der in Kalkmilch aufgefangen werden kann. Das Einleiten von Kohlensäure und Dampf wird so lange fortgesetzt, bis eine filtrierte Probe mit Bleiacetat keine Braunfärbung mehr ergibt, d. h. bis sämtlicher Schwefelwasserstoff ausgetrieben ist. Man läßt den gebildeten kohlensauren Kalk sich absetzen und dampft die klare Chlorbaryumlösung in emaillierten, eisernen Pfannen ab, nachdem man sie mit Salzsäure neutralisiert hat. Das Eindampfen erfolgt bis zu einer Konzentration von 50° Bé bzw. bis sich eine Kristallhaut an der Oberfläche zu bilden beginnt, worauf man die Flüssigkeit der Kristallisation überläßt. Die Kristalle werden abgenutscht oder abgeschleudert, während die Mutterlauge mit frischen Chlorbaryumlösungen verarbeitet wird, bis sie einen Gehalt von 200 g Chlorcalcium im Liter zeigt, in welchem Falle sie für sich verarbeitet oder dem Schmelzposten zugesetzt wird. Ist ein Gehalt von Gips im Blanc fixe nicht störend, so ist die Trennung nicht notwendig.

2. Fabrikation des künstlichen schwefelsauren Baryts aus Witherit.

Die Darstellung des künstlichen schwefelsauren Baryts aus Witherit ist eine sehr einfache und wird daher dem Verfahren unter 1. vorgezogen. Das gepulverte Material, der Hauptsache nach kohlensaurer Baryt, $CO_2 . BaO$, löst sich in verdünnter Salzsäure unter Aufbrausen und Entwickelung von Kohlensäure, CO_2, neben gleichzeitiger Bildung von in Wasser gelöstem $BaCl_2$, nach der Gleichung:

$$BaCO_3 + 2\,HCl = CO_2 + BaCl_2 + H_2O.$$

Man erhält also auch hier direkt, wie bei der Fabrikation unter 1. aus Schwerspat indirekt, eine zur Fällung zu benutzende wässerige Lösung von Chlorbaryum. Die erhaltene Flüssigkeit, welche gesättigt und durch Absetzen

geklärt sein muß, gibt nun, mit verdünnter Schwefelsäure versetzt, denselben Niederschlag von schwefelsaurem Baryt, wie er bei der vorigen Methode erhalten wird, und welcher schließlich in gleicher Weise wie früher durch Auswaschung von anhängender Säure zu befreien ist.

Man wird ohne Schwierigkeiten einsehen, daß hier eine Menge Arbeiten wegfallen, die das Produkt nach dem vorigen Verfahren verteuern; aber ein Hauptvorteil der vorliegenden Darstellungsmethode besteht namentlich darin, daß dabei kein Schwefelwasserstoffgas entwickelt wird. Die Bildung des Schwefelwasserstoffs bei ersterem Verfahren hinderte bisher immer die Darstellung des Blanc fixe in solchen Fabriken, in welchen andere Farben hergestellt werden, weil die meisten der letzteren durch Schwefelwasserstoff, dessen Verbreitung in den Fabrikräumen nicht ganz zu vermeiden ist, geschwärzt werden. Aus Witherit kann die Darstellung des Blanc fixe überall neben derjenigen anderer Farben ohne Nachteil stattfinden.

Die Fabrikation gestaltet sich nach Mierzinski folgendermaßen. Mehrere hölzerne Bottiche von etwa 3 m Länge, $1^1/_4$ m Breite und $1^1/_4$ m Höhe werden nebeneinander so aufgestellt, daß zwischen jedem einzelnen ein Abstand von 0,9 m frei bleibt. Auf der Innenseite der Bottiche, etwa 300 mm von oben ab, werden mittels hölzerner Nägel Dübel (65 $\times$ 35 mm) von hartem Holz kreuzweise gegeneinander in Entfernungen von 50 mm der ganzen Länge nach angenagelt. Auf dem Boden der Bottiche werden außerdem kreuzweise gegeneinander in größeren Entfernungen bewegliche Klötzchen aufgestellt, auf welche durchlöcherte Bretter zu liegen kommen, die, mittels hölzerner Keile festgehalten, einen falschen Boden bilden. Der Bottich wird bis auf 200 bis 250 mm von oben ab gerechnet mit verdünnter Salzsäure (20 Tle. 18proz. Säure auf 80 Tle. Wasser) gefüllt. Die Einfüllung mit den vorher gewaschenen Witheritstücken geschieht zu dreiviertel voll, worauf man das ganze 24 Stunden stehen läßt. Nach dieser Zeit ist das Carbonat gelöst und es bleiben noch kieselige Skelette übrig, die in einem anderen Bottich mit konzentrierter Salzsäure behandelt werden. Die Laugen werden in einem Absatzbottich absitzen gelassen und in den Ausfallbottich gebracht, über welchem sich ein mit Blei ausgelegtes Gefäß für Schwefelsäure (1 : 6) befindet, die in dünnem Strahl unter stetigem Umrühren in die Chlorbaryumlauge einläuft. Der Niederschlag wird ausgewaschen, während die überstehende Flüssigkeit, sowie das erste Waschwasser, welche Salzsäure enthalten, zum Lösen neuer Mengen Witherit benutzt werden. Alle verwendeten Produkte dürfen keine fremden Metalle enthalten. Die besten Resultate in bezug auf die Körperfeinheit des Blanc fixe erhält man mit Chlorbaryumlaugen, die 10 Proz. Chlorbaryum enthalten (13 bis 14° Bé) und Schwefelsäure von 25° Bé. Ein geringer Zusatz von Salpetersäure befördert das raschere Absetzen des Niederschlages.

Das Blanc fixe zeigt eine blendend weiße Farbe und ist gegen Säuren, Alkalien, Luft, Schwefelwasserstoff und andere Gase völlig indifferent. Wichtig ist die Eigenschaft der Farbe, mit kieselsauren Alkalien eine langsame, aber innige Verbindung einzugehen.

Das Blanc fixe deckt wenig in Öl. Von Fabrikanten ist zwar behauptet worden, daß sich das Blanc fixe bezüglich der Deckfähigkeit ähnlich verhalte wie Zinkweiß, was jedoch nicht sehr wahrscheinlich ist, da das erstere fast ebenso schwer ist wie Bleiweiß, also eine dünn angestrichene Fläche schon eine ziemliche Menge davon dem Gewicht nach erheischt. Es ist aber eine gute Wasserfarbe und für Buntpapier-, Glanzpapier-, sowie Glanztapetenfabrikation ein sehr schätzbares Fabrikat, welches an Fabriken, die solche Papiere darstellen, stets in Teigform abgegeben wird, weil es andernfalls mit erheblichen Schwierigkeiten verbunden sein würde, das einmal getrocknete, wenn auch höchst fein pulverisierte Produkt nachher wieder derart fein zu zerteilen, wie es für den gedachten Zweck erforderlich ist, um vollkommene Glättung und Glanz dieser Papiere zu erzielen.

Als weißer Zusatz für Farben, um sie heller zu machen, vertritt 1 Tl. Blanc fixe wenigstens 4 Tle. feingemahlenen Schwerspat, ist also nicht vorteilhaft für den Fabrikanten. Daraus geht hervor, daß es wenigstens als Wasserfarbe viermal mehr deckt als gemahlener Schwerspat, und daraus ist auch wohl erklärlich, warum es in der Tapeten- und Papierfabrikation sich gegenwärtig eine allgemeine Anwendung gesichert hat. Es gibt jetzt auch Fabriken, die sich ausschließlich mit der Darstellung dieses Produktes beschäftigen.

Gegen Reagenzien verhält sich Blanc fixe wie Schwerspat. Es ist in allen Säuren und alkalischen Flüssigkeiten unlöslich und schwärzt sich nicht mit Schwefelammonium. Ist ihm wie im Lithopone Schwefelzink beigemengt, so entwickelt es mit Salzsäure Schwefelwasserstoffgas, und die salzsaure Lösung gibt nach der Neutralisation mit kaustischem Ammoniak mit Schwefelammonium einen weißen Niederschlag von Schwefelzink. Was von der Salzsäure hierbei nicht gelöst wurde, ist Permanentweiß, so daß die Bestimmung der Bestandteile des Lithopone sehr leicht ist.

E. Weiße Kalkfarben.

Von den auf künstlichem Wege darstellbaren Kalkfarben seien erwähnt das Satinweiß und der kohlensaure Kalk.

1. Satinweiß.

Diese Farbe besteht aus Calciumsulfat und Tonerdehydrat. 16 Tle. frischgebrannten Ätzkalks werden mit Wasser zu einer dicken Kalkmilch gelöscht, durchgesiebt und angewärmt; zu dieser Kalkmilch bringt man unter Umrühren eine heiße Lösung von 34 Tln. Tonerdesulfat und läßt den Niederschlag absitzen.

Beide Bestandteile müssen eisenfrei sein und keinen Sand u. dgl. enthalten. Das Satinweiß ist weißer als Gips und besitzt eine höhere Deckkraft. Nicht zu verwechseln damit ist das sog. Annaline, welches aus sehr fein geschlämmtem totgebrannten Gips besteht.

2. Kohlensaurer Kalk. Künstliche Kreide.

Bei der Herstellung von Ätznatron und Ätzkali durch Behandlung von Natrumcarbonat- bzw. Kaliumcarbonatlösungen mit Calciumhydrat wird ein Rückstand erhalten, der bisher nicht nur als wertlos erachtet wurde, sondern der auch dadurch lästig wird, daß er sich in großen Mengen ansammelt, deren Unterbringung mit Schwierigkeiten und bedeutenden Kosten verbunden ist. Dieser Rückstand besteht im wesentlichen aus Calciumcarbonat, Calciumhydrat und vielfachen Verunreinigungen. Das Verfahren von Stürcke (D. R.-P. Nr. 111826) bezweckt, aus diesen bisher wertlosen Abfällen einen wertvollen Stoff zu gewinnen, nämlich reines amorphes Calciumcarbonat, das ausgedehnte Verwendung finden kann. Die Erfindung beruht auf der Feststellung, daß die Teilchen der den Abfall bildenden Bestandteile eine verschiedene Größe haben, und zwar hat sich bei mikroskopischen Untersuchungen gezeigt, daß namentlich die Calciumcarbonatteilchen viel kleiner und feiner sind als die in der Masse enthaltenen übrigen Stoffe. Aus dieser Beobachtung hat sich ergeben, die Trennung des Calciumcarbonats von den übrigen Bestandteilen des Abfalles auf mechanischem Wege vorzunehmen, vorzugsweise durch Hindurchtreiben des sehr verdünnten Schlammes durch geeignete Siebvorrichtungen, wobei die Verunreinigungen, wie Kohle, Sand, organische Substanzen usw., abgeschieden werden. Wenn der Kalkschlamm noch Anteile an Calciumhydrat enthält, so wird letzteres in bekannter Weise durch Behandlung des Schlammes mit kohlensäurehaltigen Gasen (Feuergasen, Kalkofengasen usw.) vor oder nach der mechanischen Reinigung des Schlammes in der Siebvorrichtung in Calciumcarbonat übergeführt. Zur mechanischen Reinigung des Schlammes wird derselbe in Wasser gleichmäßig zu einer dünnen Milch aufgeschlämmt, und in diese Milch werden dann eventuell zuerst kohlensäurehaltige Gase behufs Überführung des Calciumhydrats in Calciumcarbonat eingeleitet. Sodann führt man diese Milch von unten unter Druck gegen ein Flachsieb, oder bei Verwendung umlaufender Siebe wird die dünne Milch von außen in die Siebtrommel hineingedrückt oder -gesaugt, und aus der Trommel die gereinigte Flüssigkeit abgeführt. Die Siebung von unten nach oben bzw. von außen nach innen hat den Zweck, die Siebflächen rein zu erhalten, da bei umgekehrtem Arbeitsverfahren die in der Kalkmilch enthaltenen Verunreinigungen sehr schnell ein Verschmieren der Siebflächen herbeiführen. Wesentlich für die erfolgreiche Durchführung der Reinigung auf mechanischem Wege ist eine geeignete Auswahl der Siebflächen.

Zahlreiche Versuche haben ergeben, daß man für den vorliegenden Zweck sehr feine Siebe verwenden muß, und zwar haben sich in der Praxis siebartige Gewebe, die 40 bis 80 Maschen auf 1 cm Länge enthalten, gut bewährt. Die in der dünnen Milch enthaltenen Calciumcarbonatteilchen gehen leicht durch solche feine Siebe hindurch, während die Verunreinigungen von den Sieben zurückgehalten werden. Diese nasse Siebung führt sonach eine völlige Trennung des Calciumcarbonats von den Verunreinigungen herbei, so daß die durch die Siebfläche getretene Milch fast nur reines Calciumcarbonat suspendiert enthält. Die gereinigte Flüssigkeit wird in üblicher Weise absetzen gelassen, event. durch Waschen von lösungsfähigen Salzen befreit und schließlich durch Filtrieren vom Wasser getrennt und getrocknet. Will man die Umwandlung des Calciumhydrats im Schlamme zu Calciumcarbonat durch Sättigen des Schlammes mit Kohlensäure vermeiden, so kann man den Schlamm wiederholt mit Wasser auswaschen und das Calciumhydrat auf diese Weise durch Auflösen entfernen.

Der nach obigem Verfahren gewonnene Stoff ist im wesentlichen reines Calciumcarbonat. Es besteht aus mikroskopisch kleinen, außerordentlich fein verteilten, gleichförmigen, amorphen Partikelchen, die nach dem Trocknen zu einem unfühlbaren Pulver zerfallen. Wenn die Trockentemperatur des so erhaltenen Calciumcarbonats 100° C nicht wesentlich übersteigt, beträgt das Gewicht von 100 ccm des gepulverten Carbonats 78 bis 94 g. Wird indessen das Carbonat bei einer wesentlich höheren Temperatur getrocknet, so erhöht sich sein spezifisches Gewicht. Es besitzt die wertvolle Eigenschaft, nach der Trocknung und Pulverisierung sich nicht zu kleinen Klumpen oder Knollen zusammenzuballen, so daß es sehr leicht durch die feinsten Siebe hindurchtritt. Gegenüber den im Handel vorkommenden Sorten von Calciumcarbonat sind demselben gefälltes Carbonat und Schlämmkreide am ähnlichsten. Von diesen unterscheidet sich der neue Stoff indessen in erster Linie durch sein Gewicht, indem 100 ccm des gefällten Carbonats 50 bis 75 g, die gleiche Volummenge Schlämmkreide dagegen 105 bis 110 g wiegen. Außerdem zeigt gefälltes Calciumcarbonat die Neigung, sich zusammenzuballen, so daß es nur schwierig durch derartig feine Siebe hindurchtritt, die dem nach vorliegendem Verfahren erhaltenen Calciumcarbonat den Durchgang noch leicht gestatten. Von Schlämmkreide ist das aus den Rückständen gewonnene Produkt sofort zu unterscheiden, da erstere infolge ihres Ursprunges stets scharfkantige Teilchen enthält, die sich durch Reiben zwischen den Fingern bemerkbar machen. Das aus dem Abfalle der Ätzalkalifabrikation auf die angegebene Weise zu einem sehr billigen Preise zu gewinnende Calciumcarbonat kann in verschiedenen Industrien Verwendung finden. Infolge seiner Reinheit, der Abwesenheit von organischen Stoffen und seines verhältnismäßig dichten Gefüges wird es für die Fabrikation weiß glasierter Tonwaren allen anderen Formen von Calciumcarbonat vorgezogen.

Ebenso bildet es ein ausgezeichnetes Füllmittel für Papier, Kautschukartikel jeder Art, Seife, Linoleum, Hornersatzmassen usw. Auch kann es zur Herstellung von Putzpulvern, Toilettenpulvern, Mauerputz, billigen Anstrichfarben und zu den verschiedensten anderen Verwendungszwecken benutzt werden.

F. Magnesiaweiß. Mineralweiß.

Zur Herstellung des Mineralweiß wird nach dem D. R.-P. Nr. 21 587 von Cobley einer Lösung von schwefelsaurer Magnesia (Kieserit) so viel Chlorcalcium zugefügt, bis kein schwefelsaurer Kalk mehr ausgeschieden wird und die Lösung nur noch Chlormagnesium enthält. Der Chlormagnesiumlösung setzt man 10 Proz. Chloraluminium hinzu. Aus dieser Mischung wird unter Anwendung von Kalkhydrat ein zartes, weißes Pulver gefällt. Dieses Produkt wird bei der Appretur der baumwollenen und leinenen Waren verwendet, wobei, je nach Art oder Qualität der Ware, 50 Tle. Wasser mit 20 Tln. Pulver im Minimum und mit 30 Tln. im Maximum zu Teig verarbeitet werden, zum Zweck, der Ware schönes, glänzendes Aussehen zu verleihen. Zur Herstellung eines billigeren mineralischen Weiß für Papier- und Tapetenfabrikation wird eine Lösung von schwefelsaurer Magnesia mittels Kalkhydrates oder eine Mischung von schwefelsaurer Magnesia und schwefelsaurer Tonerde mittels Kalkmilch oder Kalkhydrates gefällt, wobei der Zusatz von schwefelsaurer Tonerde dazu dient, dem Papier oder den Tapeten bei ihrer Fabrikation einen bedeutenden Glanz zu geben, und wobei das Produkt ein inniges Gemenge von künstlichem Gips (schwefelsaurer Kalkerde) und Magnesiahydrat bildet.

G. Strontianweiß. Strontiumsulfat.

Dasselbe wird aus dem natürlichen Coelestin ($SrSO_4$) in gleicher Weise hergestellt, wie das Barytweiß aus dem Schwerspat. Als Farbe besitzt das Strontianweiß vor dem Blanc fixe große Vorzüge, da es nicht nur die schöne Farbe, sondern auch eine bedeutende Deckkraft aufweist. Die Farbe ist spezifisch leichter, als Barytweiß; sie färbt die Bunsenflamme carmoisinrot.

H. Manganweiß. Kohlensaures Manganoxydul.

Die Herstellung dieser Farbe lohnt sich, wenn man, wie bei der Chlorfabrikation, größere Mengen von Manganchlorür zur Verfügung hat. Man versetzt dasselbe mit etwas Soda, wodurch das vorhandene Eisen als Oxydhydrat ausgefällt wird, läßt einige Tage stehen, zieht die klare Flüssigkeit ab und fällt sie mit Soda. Der Niederschlag besitzt eine rötlich weiße Farbe.

I. Zinnweiß.

Dasselbe findet als Farbe wenig Anwendung, wird aber in der Glasfabrikation verwendet, um dem Glasfluß eine schöne milchweiße Färbung zu verleihen. Es wird dargestellt durch Behandlung von granuliertem Zinn mit hochkonzentrierter Salpetersäure und Schlämmen des entstandenen weißen Niederschlages, wahrscheinlich eines Gemisches von Zinnitrat, Zinnoxyd und Zinnsäure.

K. Wismutweiß.

Ihre Verwendung findet diese Farbe als Schminke. Wismutweiß wird dargestellt durch Lösen von metallischem Wismut in rauchender Salpetersäure, wobei der sich zuerst bildende weiße Niederschlag durch den Überschuß der Säure gelöst wird. Die Lösung wird in Wasser gegossen und der gebildetete Niederschlag, ein basisches Wismutnitrat, abfiltriert. Das Wismutweiß ist ein blendend weißes Pulver, das, sobald es trocken geworden ist, in luftdichten Gefäßen aufbewahrt werden muß, weil es gegen die geringsten Mengen Schwefelwasserstoff empfindlich ist und nach kurzer Zeit vergilbt.

L. Wolframweiß.

Zur Darstellung dieser Farbe fällt man Bleizuckerlösung mit wolframsaurem Natron und behandelt den Niederschlag, der aus basisch wolframsaurem Natron besteht, mit verdünnter Essigsäure, welche das überschüssige Bleioxydhydrat auflöst.

M. Weiße Antimonfarben.

Die Antimonfarben zeichnen sich durch ziemliche Beständigkeit aus, besitzen aber infolge ihrer kristallinischen Beschaffenheit keine große Deckkraft. Da sie auch kostspielig sind, so finden sie nur Anwendung in bestimmten Fällen. Praktisch wichtig sind unter den zahlreichen Verbindungen das Antimonoxyd und das Algarotpulver.

1. Das Antimonoxyd.

Dasselbe findet sich als natürliches Weißspießglanzerz oder als Antimonblüte vor und kann auch durch Verbrennen von metallischem Antimon an der Luft oder durch Behandlung mit Salpetersäure in einfacher Weise dargestellt werden. Diese Methoden sind indes zu kostspielig, um technisch angewendet werden zu können. Am besten stellt man das Antimonoxyd aus dem im Handel billig erhältlichen Grauspießglanzerz (Antimonglanz, Sb_2S_3) dar, indem man dasselbe fein pulvert, mit Wasser befeuchtet und auf Platten gelinde

erhitzt; unter Schwefeloxydentwickelung geht das Schwefelantimon hierbei in Antimonoxyd über. Die Erhitzung darf nicht so weit getrieben werden, daß sich antimonige Säure bildet.

2. Algarotpulver.

Grauspießglanzerz wird in roher Salzsäure aufgelöst, wobei sich Schwefelwasserstoff entwickelt und eine Lösung von Antimontrichlorid gebildet wird. Die letztere wird in kaltes Wasser gegossen und der entstehende weiße Niederschlag so lange kalt gewaschen, bis das Waschwasser keine saure Reaktion mehr zeigt. Die Farbe ist ein basisches Antimonchlorid.

II. Gelbe Farben.

A. Bleifarben.

Auch in vielen gelben Farben ist das Bleioxyd die metallische Grundlage, und da zur Herstellung dieser Farben je nach Örtlichkeit und dem Preise der Bleioxydverbindungen verschiedene Wege eingeschlagen werden können und man oft diese Verbindungen selbst herstellt, so seien die Rohmaterialien und die Verfahren an geeigneten Stellen jedesmal angeführt.

a) Gelbe und orangegelbe Bleioxydfarben.

Das Bleioxyd ist meist ein Produkt hüttenmännischer Gewinnung, doch fällt die Verarbeitung des rohen Bleioxyds in das Gebiet der Farbenfabrikation. Das Bleioxyd existiert in zwei verschiedenen Modifikationen, nämlich in kristallinischer Form als Bleiglätte und als amorphe Masse als Massicot. Die Bleiglätte besitzt im allgemeinen eine mehr oder minder rötliche hellgelbe Farbe, die von der Art der Abkühlung abhängt: bei langsamer Abkühlung erhält man rote, bei rascher gelbe Bleiglätte. Das Massicot zeigt stets eine orangegelbe Färbung. Sowohl Bleiglätte, wie Massicot zeigen keine besonders lebhafte Farbe und werden nur ziemlich selten als eigentliche Farbe verwendet.

1. Bleioxyd, PbO. Bleiglätte. Silberglätte.

Das Blei hat die Eigenschaft, bei der verhältnismäßig nicht sehr hohen Temperatur von ungefähr 325° C zu schmelzen. Dabei und noch mehr bei seiner weiteren Erhitzung über den Schmelzpunkt hinaus erzeugt sich bei Luftzutritt stets auf der Oberfläche eine gewöhnlich regenbogenfarbige Haut, die sich schnell wieder erneuert, wenn man sie vom Blei wegzieht. Hierbei nimmt das Blei (Pb) Sauerstoff (O) auf und bildet das Oxyd PbO, das im Großen beim Abtreiben silberhaltigen Bleies auf eine der vorbeschriebenen Bildung analoge Weise in den Silbertreiböfen gewonnen wird, daher es auch die beiden Namen

Silberglätte und Bleiglätte erhalten und beibehalten hat. Das Bleioxyd bildet in dieser Form als Bleigätte, in welcher es im Handel vorkommt, einen sehr wichtigen Rohstoff für die Farbenfabrikation, indem alle Bleioxydverbindungen, die zur Farbenfabrikation angewendet werden, direkt oder indirekt daraus hergestellt werden. Die Reinheit der Bleiglätte ist daher in den meisten Fällen von einiger Wichtigkeit und hängt von der Reinheit des Bleies ab, aus welchem die Glätte hergestellt ist.

Die Verunreinigungen der Bleiglätte sind immer dieselben, wie die des Bleies, nur kommt noch ein geringer und weniger schädlicher Gehalt von Kieselerde und Kalk hinzu, welchen die Bleiglätte aus den Treibherden aufgenommen hat.

Man kennt ihre Güte von vornherein nach den Gewinnungsorten, denn die Glätte von den reineren Bleisorten, von Villacher, Tarnowitzer, englischem Blaquetblei ist auch reiner als die sächsische, rheinische und Harzer Glätte. Die englische Glätte ist ihrer Reinheit wegen sehr beliebt; sie enthält nur wenig Kupferoxyd, was in der Harzer Glätte in bedeutender Menge vorkommt. Man erkennt das Kupferoxyd daran, daß Ätzammoniak, mit welchem man die Bleiglätte einige Zeit digeriert, sich nach und nach blau färbt.

Eine sehr schöne Bleiglätte kann auch aus dem Bleisulfat erhalten werden; sie ist vollkommen kupfer- und eisenfrei, enthält aber, wenn das Bleisulfat als Abfallprodukt der essigsauren Tonerde gewonnen wurde, stets etwas Tonerde. Man erhitzt eine Ätznatronlauge von 28 bis 30° Bé zum Sieden und trägt unter fortwährendem Umrühren nach und nach das Bleisulfat ein; das gebildete Bleioxydhydrat wird ausgewaschen, getrocknet und in einem Flammofen durchgeglüht, worauf man das Bleioxyd langsam erkalten läßt.

Es lassen sich nach Lewis (D. R.-P. Nr. 21296) Bleioxyde auch aus Bleirauch herstellen, der bei vollständigem oder teilweisem Sublimieren und Oxydieren von Bleiglanz oder sonstigen Bleierzen, bei den Bleischmelzöfen (Bleirauch im engeren Sinne) oder aus gemischten Blei- und Zinkerzen entsteht. Der durch das Sublimieren und Oxydieren von Bleiglanzerzen entstehende Rauch kann nur Bleisulfat, Bleisulfid und Bleioxyd mit mehr oder weniger Arsenik und Antimon enthalten; Bleirauch enthält gewöhnlich mehr oder weniger Bleisulfid, gemischter Blei- und Zinkrauch dagegen bedeutende Mengen Zinkoxyd. Das Verfahren besteht darin, Bleirauch in der nachstehend beschriebenen Weise der vereinten Einwirkung von kohlensaurem Natron und Ätznatron und von Rösthitze auszusetzen, wobei Chlorkalk oder Chlornatron angewendet werden kann, wenn der Rauch Bleisulfid enthält; bei gemischtem Blei- und Zinkrauch wird mittels Schwefelsäure das Zink zuerst aufgelöst. Bei der Anwendung von Lewis Verfahren wird der Bleirauch gehörig mit

kohlensaurem Natron oder Ätznatron gemischt und die Mischung dann in einem gewöhnlichen Bleiglätte- oder sonstigen Flamm- oder Muffelofen mehrere Stunden lang geröstet. Alsdann wird die Masse herausgenommen und mit Wasser ausgewaschen, um das unlösliche Bleioxyd von dem löslichen Natriumsulfat, Natriumsulfid und den arsenik- und antimonhaltigen Natronverbindungen zu trennen. Hierdurch verwandeln sich die Bleisulfate und Bleisulfide in Bleicarbonat oder Bleioxydhydrat und der Arsenik und das Antimon werden zu löslichen Verbindungen. Durch das Röstverfahren werden die Bleiverbindungen in Bleioxyd verwandelt, dessen Farbe und Zusammensetzung von der Dauer des Röstens abhängt. Bei dieser Ausübung des Verfahrens ist es nicht nötig, Chlorkalk oder Chlornatron hinzuzufügen, um auf das Bleisulfid, welches im Rauch vielleicht noch enthalten ist, zu reagieren, da durch das Rösten das Bleisulfid teils in Bleisulfat und teils in Bleioxyd, und das Bleisulfat wieder durch die Einwirkung der Hitze und des kohlensauren Natrons oder Natronhydrats in Bleioxyd verwandelt wird. Dieses Verfahren hat jedoch den Nachteil, daß die Auflösung nur dann vollständig vor sich geht, wenn das Mischen des Rauches mit dem kohlensauren Natron mit der größten Sorgfalt geschieht. Aus diesem Grunde wendet man in der Praxis lieber das folgende Verfahren an. Der Bleirauch wird in breiartigem Zustande in einer Lösung von kohlensaurem Natron oder Ätznatron eine halbe bis eine ganze Stunde oder, wenn der Rauch viel Arsenik enthält, noch länger gekocht. Durch dieses Kochen verwandelt sich das Bleisulfat und Bleisulfid in Bleicarbonat oder Bleioxydhydrat, während Arsenik und Antimon sich auflösen. Die Lösung läßt man alsdann sich setzen, und nachdem dies geschehen, die Flüssigkeit ablaufen. Der Brei wird dann zum Zwecke der Beseitigung des schwefelsauren Natrons sorgfältig ausgewaschen, entweder durch Abgießen oder in einer Filterpresse, und hierauf in einem Ofen einige Stunden lang geröstet, wodurch er zu Bleiglätte oder (durch weiteres Rösten) zu Mennige oder Orangemennige wird. Ist der Rauch das Ergebnis gemischter Blei- und Zinkerze, so muß das darin enthaltene Zink vor Anwendung des Verfahrens zuvörderst mittels Schwefelsäure entfernt werden. Enthält der Rauch Bleisulfid, so kann man ihn zunächst in einer Chlorkalk- oder Chlornatronlösung kochen, oder man kann das Chlornatron mit kohlensaurem Natron mischen. Nach dem Kochen der Flüssigkeit mit kohlensaurem Natron besteht dieselbe größtenteils aus schwefelsaurem Natron mit etwas Natriumsulfid und aus Natron in Verbindung mit Arsenik und Antimon. Nach Entfernung des Arseniks und Antimons kann man die flüssige Masse abkochen; man erhält dann ein Salz, welches in der Glasfabrikation und zu anderen Handelszwecken verwendbar ist. Die anzuwendenden Verhältnisse werden durch die Natur und Zusammensetzung des Bleirauches bedingt. Zu je 151 $^1/_2$ Tln. Bleisulfat bzw. 143 Tln. Bleisulfid gehören 53 Tle. kohlensaures

Natron oder 40 Tle. Natronhydrat. Am besten ist es, einen Überschuß von 5 Proz., d. h. 55 bis 56 Tle. kohlensauren Natrons zu haben. Praktische Versuche haben ergeben, daß zur Auflösung von je 99 Tln. arseniger Säure 53 Tle. kohlensauren Natrons vollkommen genügen. Für je 119 $^1/_2$ Tle. Bleisulfid genügen Chlorkalk oder Chlornatron, wenn sie 106 $^1/_2$ Tln. Chlornatron und 53 Tln. kohlensaurem Natron entsprechen. Wenn also der Bleirauch aus 0,57 Proz. Kohlensäure, 61,30 Proz. Bleisulfat, 28,97 Proz. Bleioxyd, 3,79 Proz. Bleiglanz und 5,37 Proz. arseniger Säure besteht, so werden für 100 Tle. Rauch 3 $^1/_2$ Tle. Chlornatron und 29 Tle. kohlensaures Natron angewendet werden müssen.

Die Bleiglätte zieht an der Luft Kohlensäure an und enthält daher oft kohlensaures Bleioxyd. Sie löst sich, wenn sie rein ist, völlig und leicht in verdünnter reiner Salpetersäure zu salpetersaurem Bleioxyd. Auch durch Essigsäure wird die Bleiglätte aufgelöst, jedoch langsamer als in Salpetersäure. Schwefelsäure wirkt wenig darauf ein, weil das an der Oberfläche entstehende, in Wasser unlösliche schwefelsaure Bleioxyd die weitere Einwirkung der Säure hindert. Salzsäure wirkt aus gleichem Grunde langsam, weil das entstehende Produkt in Wasser, namentlich in kaltem, wenig löslich ist. Wird die Glätte aber sehr fein gemahlen, so schwillt sie mit Salzsäure auf und es bildet sich bei Überschuß der letzteren einfach Chlorblei: $PbCl_2$, bei Überschuß von Glätte basisches (bleioxydhaltiges) Chlorblei. Wird die Bleiglätte mit einer Lösung von Kochsalz oder Salmiak längere Zeit in Berührung gelassen, so bildet sich immer basisches Chlorblei oder Chlorblei-Bleioxyd. In den wässerigen ätzenden Alkalien, Kali und Natron, löst sich das Bleioxyd ebenfalls langsam auf.

2. Mennige. Minium. Pb_3O_4.

Sie kann als eine Verbindung von Bleioxyd, PbO, mit dem Bleihyperoxyd, PbO_2, in verschiedenen Verhältnissen betrachtet werden und ist selbst eine gelbrote oder orangerote Farbe.

Die Mennige wurde ehedem in Deutschland in der Gegend von Nürnberg in großen Quantitäten bereitet, jetzt ist der Hauptsitz ihrer Bereitung England und die Gegend von Villach; denn da zu ihrer Darstellung in schönster Qualität nur ausgezeichnet gute Bleisorten verwendbar sind, so zogen die Gewinnungsorte der besten Bleie auch die Mennigefabrikation an sich, die nur in größerem Maßstabe ausgeführt, einen erheblichen Nutzen abwerfen kann. Die Mennige unterscheidet sich durch ihre Schönheit und ihr Feuer; sie ist gewöhnlich um so schöner und feuriger, je weniger sie zugleich ins Braune geht. Verfälscht oder vermischt mit anderen roten Farben wird sie sehr selten, da gegenwärtig geringe Sorten keinen Absatz finden.

Obgleich die Darstellung der Mennige gegenwärtig eine Art großer hüttenmännischer Produktion geworden ist, so will ich doch die Darstellungsweise derselben angeben, besonders, da dieselbe auch im Kleinen ausgeführt werden kann.

Man kann, um die Mennige darzustellen, zweierlei Wege einschlagen, nämlich Blei zunächst entweder in reines kohlensaures Bleioxyd, oder in Silberglätte verwandeln. Aus dem Bleiweiß wird die orangefarbige Mennige, das Pariserrot, dargestellt. Beide Zwischenprodukte eignen sich gleich gut zur Mennigegewinnung, müssen aber vor der Verwendung erst naß zu dem feinsten Pulver gemahlen werden, welches nach dem Trocknen nochmals sehr fein pulverisiert wird, eine Arbeit, die durch Mühlen und Maschinen auf eine Art verrichtet wird, daß der Staub beim trockenen Sieben sich nicht weit verbreiten und so der Gesundheit der Umgebung nachteilig werden kann. Die gemahlenen Materialien werden nun in blecheiserne Kästen gefüllt und in eine Art Flammenöfen geschafft, welche zum dunkeln Rotglühen erhitzt sind, und etwa 12 Stunden gleichmäßig auf dieser Temperatur erhalten werden, während welcher Zeit ein guter Luftzutritt besteht. Alsdann werden die Kästen aus dem Ofen gezogen, wo das darin befindliche Material eine mehr oder weniger rote oder rotbraune Farbe angenommen hat. Dieses Produkt wird nun wiederholt durch Rollsteine zerdrückt und derselben Operation drei- bis viermal wiederholt ausgesetzt, bis die Farbe gleichartig und feurig genug ist.

In den Villachischen Mennigeöfen, die eine andere Einrichtung besitzen, kommt die gemahlene Glätte nicht in eisernen Kästen in den heißen Ofen, sondern sie wird auf dem eisernen Herde, einer Art Flammenofen, der Glühhitze ausgesetzt. Es ist dies ein Ofen, der einen zweiten steinernen, mit einer Eisenplatte bedeckten Herd hat, der überwölbt ist und einige Arbeitstüren besitzt zum Eintragen, Umrühren und Ausziehen der Glätte. Unter dem Herde befindet sich der Feuerraum, und bloß die Stichflamme des Holzfeuers geht auf beiden Seiten des Herdes unter dem Feuerraume hervor, von da durch den Fuchs im Gewölbe über einen zweiten Herd auf diesem Gewölbe, der wieder überwölbt ist, und von da in einen Schornstein von beträchtlicher Höhe. Der obere Herd hat ebensolche Arbeitsöffnungen, wie der untere, das Feuer tritt an einer Seite vom unteren Herde ein, und an der anderen in den Schornstein. Beide Herde kommunizieren endlich noch durch ein in der Mitte des oberen befindliches Loch, durch welches es möglich ist, den Inhalt vom oberen Herde auf den unteren fallen zu lassen. Diese Öffnung kann durch eine Eisenplatte zugeschoben werden.

Beide Herde werden mit Glätte beschickt, und diese wird bei schwacher Rotglühhitze im unteren Ofen so lange unter häufigem Umrühren mit eisernen Hacken erhitzt, bis dieselbe eine hinreichend hohe rote Farbe angenommen hat.

Dann wird die erzeugte Mennige aus dem unteren Ofen geschafft, die Glätte vom oberen Herde auf den unteren Herd geworfen, auf den oberen Herd wieder frische Glätte gebracht und so weiter fortgefahren. Ein helles Feuer im Ofen ohne Rauch und eine nicht zu hohe Temperatur beschleunigt bei reichlichem Zutritt der Luft die Mennigebildung, die dadurch vor sich geht, daß die vorhandene Glätte oder das bei Anwendung von Bleiweiß nach Entweichung der Kohlensäure zurückbleibende Bleioxyd noch mehr Sauerstoff aufnimmt und, wie oben bereits bemerkt, in eine Verbindung von Bleioxyd mit Bleihyperoxyd übergeht, welche in chemisch-reinem Zustande zusammengesetzt ist aus:

90,7 Blei,
9,3 Sauerstoff,
100,0

oder

65,12 Bleioxyd,
34,88 Bleisuperoxyd,
100,00.

Im Kleinen läßt sich die Mennige ohne Schwierigkeit ebenso schön herstellen, wie im Großen, wenn man auf einer dünnen Eisenplatte sehr feingemahlenes Bleiweiß ausbreitet, und die Eisenplatte längere Zeit im dunkeln Glühen erhält, wobei man das Bleiweiß oft umrühren muß. Auf der heißesten eisernen Oberplatte der gewöhnlichen gußeisernen Zirkulieröfen, wie sie oft zum Heizen der Trockenstuben in Farbenfabriken angewendet werden, auf dieselbe Art ausgebreitet, entsteht bei mäßigem Feuer aus dem Bleiweiß eine recht hübsche Mennige, wobei man deren Bildung und Entstehungsweise recht gut wahrnehmen kann. Aus dem Bleiweiß entsteht erst gelbes Bleioxyd, das Massicot, das früher auch als gelbe Farbe angewendet wurde; dann wird das Pulver bräunlich und zuletzt rot. In der Hitze sieht jedoch die Farbe immer dunkler und bräunlicher aus als nach dem Erkalten.

Nach dem Burtonschen Verfahren wird ein Gemisch von Bleisalz mit Salpeter und Alkalicarbonat der dunkeln Rotgluthitze ausgesetzt, wobei salpetrigsaure Salze (Nitrite) als Nebenprodukt entstehen. Das Bleioxydhydrat und das kohlensaure Bleioxyd können direkt mit Salpeter (ohne Alkali) in Mennige übergeführt werden. Um z. B. Bleisulfat in Mennige überzuführen, wendet man an: 190 Tle. Bleisulfat, 67 Tle. Natriumcarbonat und 15 Tle. Salpeter. Nach dem Glühen und Auslaugen mit Wasser erhält man daraus folgende Produkte: 143 Tle. Mennige, 80 Tle. Natriumsulfat und 14 Tle. Natriumnitrit.

Ein Übelstand zeigt sich bei der Anwendung der Mennige, nämlich, daß nach dem Mischen der Farbe mit dem Öl bzw. Firnis die Farbe sich sofort zu Boden setzt und beim Streichen beständig umgerührt werden muß. Am

unangenehmsten macht sich dieser Mißstand bei Mennigfarben fühlbar, die Mennige setzt sich dabei nicht nur zu Boden, sondern bildet bei längerem Stehenbleiben einen harten Körper, so daß die Farbmischung durch Umrühren überhaupt nicht mehr gebrauchsfähig gemacht werden kann. Es muß in diesem Falle vielmehr nach dem Abgießen des Öles oder Firnisses die Mennige wieder zerkleinert (zerrieben) und aufs neue mit Öl gemischt werden.

Zur Vermeidung dieses Mißstandes wird nach Cortolezis (D. R.-P. Nr. 102 360) der aus Mennige und Öl bzw. Firnis bestehenden Farbenmischung in warmem Zustande geschmolzenes Ceresin zugesetzt. Hierbei wird zweckmäßig auf ungefähr 13 $^1/_2$ Gewichtsteile Mennige und 3 $^1/_2$ Gewichtsteile Leinöl oder Firnis ungefähr $^1/_5$ Gewichtsteil Ceresin genommen. Ein weiterer eventueller Zusatz von ungefähr $^1/_5$ Gewichtsteil Bernsteinlack hat den Zweck, der Farbe erhöhten Glanz zu verleihen. Der Hauptvorteil der so erhaltenen Farbe besteht, wie eingangs erwähnt, darin, daß die Mennige absolut keinen festen Bodensatz mehr bildet. Die Masse bleibt vielmehr so geschmeidig, daß beim bloßen Umrühren die Farbe sofort wieder streichfähig wird. Außerdem wird ein elastischer Anstrich erreicht, der auch bei längerer Dauer nicht hart und brüchig wird. Die Farbe eignet sich infolge ihrer vorzüglichen Eigenschaften hauptsächlich als Anstrich und Schutzmittel für Eisenkonstruktionen, Kühlrohre, Brauerei-, Brennereigegenstände usw.

Die Mennige löst sich in schwachen Säuren nicht auf; aber stärkere Säuren, wie die Salpetersäure, und solche, die das Bleihyperoxyd nicht zersetzen, lösen aus ihr das Bleioxyd auf dieselbe Art, wie sie Bleiglätte lösen, lassen jedoch das Bleihyperoxyd als ein braunes Pulver zurück. Die Wasserstoffsäuren zersetzen sie vollständig; Salzsäure bildet damit Chlorblei, wie mit Silberglätte, nur leichter, und entwickelt dabei Chlor, das bei Anwendung der Salzsäure in sehr verdünntem Zustande in der wässerigen Flüssigkeit absorbiert bleibt, worauf die Darstellung einer bleichenden Flüssigkeit beruht. Durch starkes Erhitzen geht die Mennige wieder in Silberglätte oder Bleioxyd über, wobei sie den Sauerstoff abgibt, den sie bei der Mennigebildung aufgenommen hatte. Durch schwefelwasserstoffhaltige Gase wird die Mennige sehr rasch geschwärzt. Sie läßt sich nicht mit Farben mischen, welche sauer sind oder Schwefel lose gebunden enthalten. Sie dient als Wasser- und Ölfarbe, und ist in beiden Fällen von großer Deckkraft; beim Anreiben mit Öl nimmt sie nur wenig davon auf, um die gewöhnliche Abreibekonsistenz zu erlangen, ungefähr soviel, wie das Bleiweiß; ihr Anstrich trocknet daher sehr rasch; der Brei dient auch in manchen Fällen als gut trocknender Kitt, namentlich zum Verstreichen von Fugen von Kesseldeckeln usw., welche nachher zusammengeschroben werden. In Öl abgeriebene Mennige kann nicht ohne Nachteil, eben wegen dieses schnellen Trocknens, verwahrt werden.

3. Massicot, ebenfalls Bleioxyd, PbO.

Die gewöhnliche Silber- oder Bleiglätte erscheint entweder als rötliches oder als gelbes Pulver, und dieser Farbenunterschied beruht nur auf einer abweichenden Modifikation jener beiden, in der chemischen Zusammensetzung übrigens ganz gleichen Bleioxydmodifikationen. Wenn hiernach das Bleioxyd nicht ausschließlich als gelbe Farbe klassifiziert werden kann, so ist dasselbe doch tatsächlich eine der ältesten bekannten rein gelben Farben, welche unter dem Namen Massicot früher eine ausgedehnte Anwendung gefunden hat.

Das Massicot wird erhalten, indem man Bleiweiß soweit erhitzt, daß sowohl das darin enthaltene Bleioxydhydrat sein Wasser, als das kohlensaure Bleioxyd die Kohlensäure verloren hat. Es bleibt so ein lebhaft hellgelbes Pulver, das Massicot, zurück, welches keiner weiteren Verarbeitung mehr bedarf. Das Massicot nimmt hierbei eine um so mehr dunkle und orangerote Farbe an, je länger es erhitzt wird, wodurch das Bleioxyd nach und nach teilweise in Mennige übergeht, wie oben bei Mennige angeführt ist. Außerdem läßt sich Massicot durch Erhitzen von Bleinitrat oder von Mennige darstellen. Jetzt wird dieser Artikel als gelbe Farbe nicht mehr gebraucht und angefertigt, weil er im Verhältnisse zu ihrem Aussehen viel zu teuer zu stehen kommt. Zu anderen Zwecken aber wird statt des Massicots feingemahlene Glätte angewendet, welche beim Mahlen auch eine schwach gelbe Farbe annimmt.

b) Gelbe Bleichloridfarben.

Casselergelb. Mineralgelb. Veronesergelb. Mengel, $PbCl_2 + 7 PbO$. Bleioxyd-Chlorblei.

Dies war früher das zweite zu Farbenzwecken dienende gelbe Bleipräparat, das einige Maler zuweilen jetzt noch gebrauchen, und das deswegen auch noch hier und da dargestellt wird. Es war seinerzeit die vorzüglichste gelbe Farbe, die man kannte, und der eine rein zitrongelbe Nüance zukommt.

Dieselbe besteht aus Bleioxyd und Chlorblei. Es gibt verschiedene Vorschriften, sie darzustellen, sowohl hinsichtlich des Materials, woraus man sie herstellte, als der Manipulationen, doch ist es nicht der Mühe wert, sie anzuführen. Man wandte sonst sowohl Massicot als Bleiweiß an, gegenwärtig nur käufliche Bleiglätte, von welcher allerdings gefordert wird, daß sie rein und in ein möglichst feines Pulver verwandelt ist, wenn das Gelb schön ausfallen und die Arbeit rasch vonstatten gehen soll. Die Darstellung der Farbe besteht darin, daß man 10 Tle. jener Bleiglätte mit 1 Tl. gepulvertem Salmiak in glühenden Fluß bringt, in Formen ausgießt und erkalten läßt. Die Farbe kommt dann entweder in den angewendeten Formen entsprechenden Stücken in den Handel oder aber gemahlen und heißt dann gemahlenes Casselergelb oder Mineralgelb.

Zum Schmelzen gebraucht man am besten aus Porzellan- oder Schamottemasse gefertigte feuerfeste Tiegel, welche ungefähr 0,5 bis 1 Kilo Silberglätte fassen. Um sie zu füllen, braucht man eine rinnenförmige Blechschaufel, welche gerade so viel aufnimmt, als ein Tiegel faßt, und deren Rinne nicht breiter ist als der Durchmesser der Tiegel, so daß die letzteren mit Hilfe der Schaufel leicht gefüllt werden können, ohne daß etwas verloren geht, auch wenn der Tiegel im Feuer steht oder glüht.

Für die nötige Erhitzung dieser Tiegel zum Behufe der Schmelzung braucht man nicht einmal einen Windofen; es genügt eine freie steinerne Ebene, z. B. ein gewöhnlicher Kochherd. Man umgibt denselben mit Ziegelsteinen in drei Lagen, so daß darauf ein länglicher Kasten von 0,94 m Länge und 0,47 m Breite entsteht. Auf den Boden dieses Kastens legt man etwa vier Ziegelsteine mit Zwischenräumen von einigen Zollen; dieser kastenförmige Raum dient dann als Ofen und ist dazu vollkommen brauchbar.

Man hat außerdem noch eine Zange nötig, um die glühenden Tiegel gut anfassen und aus dem Feuer heben zu können, eine Kohlenzange, einen Gänseflügel und die Formen, in welche man die geschmolzene Masse gießt; ferner einen größeren oder kleineren viereckigen Kasten, um darin die Glätte und den Salmiak zu mischen, und einige gewöhnliche Spaten oder Schäufelchen, um damit die Mischung dieser Rohmaterialien zu bewerkstelligen.

Man wägt in den Kasten höchstens 5 kg gemahlene Glätte und 0,5 kg feingesiebten gepulverten Salmiak, mischt dann mit dem hölzernen Schäufelchen recht oft hin und her, und wenn die Mischung soweit vollendet ist, daß man keinen Salmiak mehr erkennen kann, schöpft man sie in ein beliebiges anderes Gefäß aus, worauf man auf dieselbe Art noch mehrere Mischungen macht und in dasselbe Gefäß bringt. Man mischt deshalb in so kleinen Quantitäten, damit man sicher ist, daß die Mengung recht vollkommen sei und zwar bei der ganzen in Vorrat gemachten Quantität. Bei dieser Arbeit entwickelt sich immer ein starker Ammoniakgeruch, weil das Bleioxyd schon bei der Berührung mit dem Salmiak oder Chlorammonium auf denselben einwirkt und ihm Chlor entzieht, wobei dann das Ammoniak frei wird.

Wenn die zu verarbeitende Mischung gemacht ist, so legt man glühende Kohlen in den viereckigen Raum um 6 bis 8 Tiegel herum, die man auf die hinein gestellten Backsteine frei hingestellt hat. Man legt frische Holzkohlen darauf und um die Tiegel bis etwa zu ihrer Höhe und bedeckt dabei die Tiegel entweder mit dazu passenden Deckeln oder mit Dachziegelstücken, damit keine Kohlen hineinfallen. Man facht das Feuer mittels des Gänseflügels an, läßt es aber nach gehöriger Entzündung von selbst brennen unter Auflegung von Kohlen. Auf die hintere Backsteinwand des Ofens setzt man einige leere Tiegel, um sie nach und nach im Vorrat vorzuwärmen. Wenn die Tiegel, wie

es bald geschieht, rotglühend geworden sind, so nimmt man die Deckel ab und gießt in jeden nacheinander das in die rinnenförmige Schaufel gebrachte richtige Quantum des Gemisches, während man das Feuer in gleicher Stärke hält. Binnen kurzer Zeit ist die Masse geschmolzen; sie zeigt sich beim Rütteln des Teiges dünnflüssig; man nimmt dann den Tiegel mit der Zange aus dem Feuer und gießt den Inhalt rasch in neben dem Ofen stehende Formen aus; ebenso rasch, ehe er erkaltet, setzt man ihn wieder an Ort und Stelle, außer wenn es sich zeigt, daß er leckt, wo man ihn als unbrauchbar beiseite tut und ihn durch einen vorrätig stehenden vorgewärmten ersetzt. Man füllt denselben wieder und verfährt nun mit allen anderen und den ausgewechselten so fort, bis die Mischung aufgearbeitet ist. Es ist dabei nur zu bemerken, daß die Tiegel drei- bis sechsmal halten können, wenn sie gut sind, aber auch nur einmal, namentlich solche, die sehr sandig und porös sind; tonige Tiegel sind daher vorzuziehen. Man erhält, wenn nichts durch Auslecken verloren gegangen ist, einige Prozente mehr an Gewicht, als man Bleiglätte angewendet hat. Am Boden der Form, in der diese geschmolzene Masse strahlig gesteht und im Bruch kristallinisch ist, befindet sich häufig ein Bleikorn von reduziertem Blei, das man leicht wegnehmen kann. Es bildet sich, indem das entweichende Ammoniak durch seinen Wasserstoffgehalt etwas Bleioxyd reduziert. Vor dem Hineinfallen von Kohle oder brennbaren Stoffen in die Tiegel muß man sich in acht nehmen, weil dieselben ebenfalls leicht Blei reduzieren, und so eine Minderausbeute von Farbe, statt deren aber ein größeres Bleikorn erfolgt.

Das Mahlen dieser Farbe, wenn es erfolgen soll, um sie als Mineralgelb oder gemahlenes Casselergelb in den Handel zu bringen, geschieht, nachdem die geschmolzene Masse gröblich zerstoßen worden ist, auf kleineren Farbemühlen, die übrigens ebenso eingerichtet sind, wie die Mühlen für Bleikalk, und auf eben dieselbe Weise auf nassem Wege. Die Farbe wird ohne weiteres Auswaschen getrocknet, noch trocken zerrieben und gesiebt, worauf sie zur Verpackung fertig ist. Dieselbe enthält nach Maßgabe der oben angegebenen chemischen Formel in 100 Teilen:

15,1 Chlorblei,
84,9 Bleioxyd.

Das in Stücken vorkommende Casselergelb kann nicht verfälscht werden, wohl aber das Mineralgelb, wozu sich übrigens nur fein gemahlener Schwerspat eignen würde. Das Gelb ist zwar ziemlich beständig, aber es kann sich schwärzen mit schwefelhaltigen Farben. Mit Grünspan verschwindet es unter Bildung von essigsaurem Blei, Chlorblei und Kupferoxydhydrat. In Salpetersäure, wenn sie sehr verdünnt ist, löst es sich beinahe ganz, und wenn es rein ist, nach und nach vollständig bei Anwendung von viel Wasser, welches auch das zuerst zurückbleibende Chlorblei aufnimmt. Braust das

Mineralgelb dabei mit Säuren auf, so ist es mit Kreide versetzt. Andere Versatzmittel, z. B. Bleiweiß, sind zu teuer, als daß sie angewendet werden würden. Mit blauen Farben, deren Grundlage Berlinerblau ist, kann es zu Grün benutzt werden. Es ist als Öl-, Kalk- und Wasserfarbe anwendbar. Um es mit Öl zur Teigform anzureiben, gebraucht man ungefähr 5 bis 5,5 kg Leinöl, mit welchem es sehr rasch trocknet.

Wenn man die verschiedenen Arten Bleioxyd-Chlorblei, welche durch Fällung von basisch-essigsaurem Bleioxyd mit Kochsalz erhalten werden und im allgemeinen der Formel $PbCl_2 + Pb(OH)_2$ entsprechen, ferner die unten noch näher zu erörternden anderweitigen weißen Chlorblei- und Bleioxydverbindungen derart erhitzt, daß sie ihr Wasser verlieren, so geben sie alle ziemlich schöne gelbe Farben. Beim Zusammenschmelzen mit Glätte in gehöriger Proportion liefern sie auch alle dieselbe Farbe wie Casselergelb, wenn die Schmelzprodukte pulverisiert werden, und schmelzen überhaupt sehr leicht, wobei das Bleioxyd immer die Tiegel stark angreift. Solche Produkte und Schmelzprodukte kamen ehemals unter dem Namen Montpelliergelb und Turnersgelb im Handel vor, werden aber jetzt nicht einmal mehr in Preiskouranten aufgeführt.

Das Casselergelb und sämtliche Gelbe, welche aus Chlorblei-Bleioxyd bestehen, lösen sich, wenn sie sonst rein sind und keine Zusätze enthalten, sowohl in verdünnter Salpetersäure, als auch in konzentrierter Kali- oder Natronlauge zu vollständig farblosen Flüssigkeiten auf. Durch diese Farblosigkeit ihrer auf angegebene Weise erhaltenen Lösungen lassen sich die in Rede stehenden Gelbe sogleich von den Chromgelben und Zinkgelben unterscheiden, deren Farbennüance übrigens auch eine andere ist. Letztere lösen sich nämlich ebenfalls in den genannten Agenzien auf, aber die Lösung ist dann immer mehr oder weniger stark gelb gefärbt.

c) Chromsaure Bleioxydverbindungen. Chromgelbe.

A. Rohmaterialien.

Bei den Vorschriften zur Bereitung des Chromgelbs wird von rotem saurem, und gelbem neutralem chromsaurem Kali die Rede sein, als Rohstoffen für die Chromgelbgewinnung, gleich den Bleisalzen. Ebenso wird von Soda, Ätzalkali, Ätznatron gesprochen und Gebrauch gemacht. Es scheint uns daher am Platze, das für den Zweck des vorliegenden Lehrbuchs Wissenswerte über die Natur dieser Stoffe hier anzuführen, besonders da die letzteren zugleich das Rohmaterial bilden für die Darstellung mehrerer noch abzuhandelnder Farben.

Kali, K_2O,

ist das Oxyd eines Metalles K, das an der Luft oder Feuchtigkeit nicht bestehen kann, sondern sogleich in Kaliumoxyd oder Kali, K_2O, durch Aufnahme von Sauerstoff übergeht. In Verbindung mit 1 Äq. Wasser, H_2O, bildet es als KOH das feste Kalihydrat, Ätzkali, welches in mehr Wasser zu einer scharfen, die Haut zerfressenden Flüssigkeit, die Kali- oder Ätzlauge darstellend, löslich ist. Das Kali und sein Hydrat verbinden sich mit großer Begierde mit den meisten Säuren, und es wird daher in der Natur auch nur mit Säuren verbunden angetroffen. Diese Verbindungen nennt man Kalisalze. Einige dieser Kalisalze werden bei der Farbenfabrikation teils als Roh- oder Hilfsmaterialien angewendet, teils entstehen sie erst bei den Zersetzungsprozessen der Fabrikation. Die am meisten in Anwendung kommenden Kalisalze sind namentlich kohlensaures Kali, salpetersaures Kali und das neutrale und saure chromsaure Kali.

Kohlensaures Kali, K_2CO_3. Pottasche, rohe Pottasche. Calcinierte Pottasche. Raffinierte Pottasche.

Bei dem Verbrennen vegetabilischer Körper, Holz, Stroh usw. bleibt eine Asche zurück, die teils aus in Wasser löslichen Salzen: hauptsächlich kohlensaurem, schwefelsaurem Kali, Chlorkalium und entsprechenden Natronverbindungen, teils aus in Wasser unlöslichen Verbindungen: kohlensaurem und phosphorsaurem Kalk, Kieselerde, Eisenoxyd usw. besteht. Zur Gewinnung der löslichen Salze, namentlich der nutzbarsten und wertvollsten derselben, des kohlensauren Kalis, wird die Asche mit Wasser ausgelaugt, und die gewonnene rohe, dunkelbraune Lauge, Pottaschenlauge, in eisernen Kesseln, Potten, zur Trockne eingedampft, wobei eine gewöhnlich dunkelbraune Salzmasse als Rückstand bleibt, welche 36 bis 45 Prozent kohlensaures Kali enthält und als rohe Pottasche bezeichnet wird, jedoch selten in den Handel gelangt. Ihre braune Farbe rührt von humusartigen organischen Verunreinigungen her, welche verbrennen, wenn man die Masse bei Luftzutritt glüht, indem man sie in einem Flammenofen der früher beschriebenen Art der Calcination unterwirft. Das Produkt dieser Calcination ist die käufliche calcinierte Pottasche, welche in Form von mehr oder weniger großen und festen Stücken, oder als eine krümlige, an der Luft feucht werdende Salzmasse von weißer, meistens etwas bläulicher oder rötlicher Färbung in den Handel gelangt. Sie enthält dann je nach ihrem Ursprunge sehr wechselnde Mengen, gewöhnlich aber 50 bis 80 Prozent reines kohlensaures Kali, und nach dem prozentischen Gehalte an letzterem wird ihr Handelswert bemessen. Diejenige calcinierte Pottasche, welche beim Auflösen in Wasser ungefärbte Lösungen gibt, ist in den meisten Fällen bei der Farbenfabrikation anwendbar, jedoch ist

zugleich behufs Beurteilung ihres Nutzungswertes die Menge der wirksamen Bestandteile der Pottasche, des kohlensauren Kalis, genau zu berücksichtigen.

Wenn man diese calcinierte Pottasche in Wasser auflöst, so erhält man stets trübe Lösungen, und es bleiben auch grobe Verunreinigungen, Sand, Steinstücke usw. zurück.

Zur Entfernung der neben dem kohlensauren Kali in der Pottasche vorhandenen Alkalisalze, namentlich des schwefelsauren Kalis und Chlorkaliums, benutzt man den Umstand, daß dieselben viel schwerer in Wasser löslich sind, als das kohlensaure Kali. Man dampft nämlich die Lösung der Pottasche ziemlich stark ein und überläßt die eingedampfte und erkaltete Lauge der Ruhe, wobei die bemerkten schwerer löslichen Salze zum größten Teile auskristallisieren. Die Salze legen sich teils auf den Boden der Gefäße, teils an ihre Seitenwände an, so daß man die reine helle Lauge davon abziehen kann. Diese gibt, zur Trockne abgedampft, die raffinierte Pottasche, wenn nachher wieder geglüht, die raffinierte calcinierte Pottasche des Handels, deren Gehalt an kohlensaurem Kali nun bis 80 Prozent und darüber beträgt.

Arbeitet man mit Lösungen von calcinierter oder raffinierter Pottasche, so ist es, wie schon bemerkt, oft notwendig und stets vorteilhaft, ihren Gehalt an kohlensaurem Kali zu kennen. Man kann dieses auf zweierlei Art erreichen. Wenn man nämlich den Gehalt der aufgelösten Pottasche im voraus schon beim Einkauf bestimmt hat, und wenn die zur Auflösung der Pottasche angewendete Menge Wasser, wozu auch das Auswaschwasser des Rückstandes kommt, wenn man es der Lösung zufügt, n Liter beträgt, so weiß man, daß in n Maßen oder Litern der Auflösung y Kilo Pottasche, also in 1 Maß $\frac{y}{n}$ Pottasche enthalten sind, und aus dem Prozentgehalte der letzteren an kohlensaurem Kali ergibt sich dann der Gehalt der Pottaschenlösung an kohlensaurem Kali durch einfache Rechnung. Ist dies aber nicht der Fall, hat man eine Lösung vor sich, die eine unbestimmte Menge einer Pottasche von unbekanntem Prozentgehalt enthält, so muß man die alkalimetrische Probe anwenden, von der nachher die Rede sein wird.

Das ganz reine kohlensaure Kali, K_2CO_3, kommt für technische Behufe nicht im Handel vor. Alle chemischen Prozesse, die man mit der Pottasche vornimmt, haben jedoch, wie schon angedeutet, nur den Zweck, ihren Gehalt an K_2CO_3 anzuwenden, die übrigen noch vorhandenen Salze verhalten sich meistens indifferent, oder verursachen doch bei der Farbenfabrikation gewöhnlich keine Schwierigkeiten. Die in den Vorschriften gemeinte calcinierte Pottasche ist gewöhnliche russische, welche 50° am Descroizillesschen Alkalimeter zeigt. Für eine Pottasche von niederen oder höheren Graden kann man durch folgende Rechnung die äquivalente Menge leicht finden. Es seien in der

Vorschrift angegeben z. B. 100 Gewichtsteile Pottasche à 50°, so multipliziert man 100 mit 50 und erhält so 5000; hätte man nun eine Pottasche z. B. à 45° anzuwenden, so dividiert man mit ihren Graden in 5000, und erhält als Quotient, hier $\frac{5000}{45} = 111\,{}^1/_9$, dasjenige Gewicht an Pottasche, welches nun von der 45grädigen statt der vorgeschriebenen 100 Gewichtsteile Pottasche à 50° zu nehmen ist. Von einer stärkeren, z. B. 56grädigen Pottasche wären nach derselben Rechnungsmethode nur $\frac{5000}{56} = 89\,{}^1/_9$ Gewichtsteile nötig gewesen. Man wird daraus auch ersehen, daß es der Kosten wegen nötig ist, die Güte, d. h. Grade der Pottasche beim Einkauf zu untersuchen. Es ist einerlei, ob der Gehalt in Prozenten oder Graden ausgedrückt ist. Der Wert ist immer den Graden oder Prozenten proportional.

Kalihydrat, kaustisches Kali, Ätzkali, Kalilauge, KOH. Ätzkalilauge.

Wenn man dem kohlensauren Kali in wässeriger Lösung die Kohlensäure entzieht, so tritt Wasser an die Stelle der letzteren und es entsteht Kalihydrat ebenfalls in wässeriger Lösung:

$$K_2CO_3 + xH_2O - CO_2 = 2KOH + (x - 1)H_2O.$$

Diese wässerige Lösung nennt man *Kalilauge* oder *Ätzkalilauge*. Verdampft man ihr Wasser, bis eine glühend schmelzende Masse bleibt, so hat man als Rückstand das *feste Kalihydrat*, KOH, welches nur von chemischen Fabriken und für chemische Laboratorien im Handel vorkommt. Farbenfabriken, welche nur die wässerige Lösung desselben anwenden, bereiten es selbst als *Kalilauge* aus calcinierter oder raffinierter Pottasche, denn die Kalisalze, welche derselben noch anhängen und nicht von ihrer Säure befreit werden können, also zugleich gelöst bleiben, verhalten sich in den allermeisten Fällen ganz passiv.

Die Bereitung der *Kalilauge* beruht einfach darauf, daß man mittels Kalkhydrat dem in Wasser aufgelösten reinen oder unreinen kohlensauren Kali die Kohlensäure entzieht, so daß einerseits eine Lösung von Kalihydrat, andererseits kohlensaurer Kalk entsteht, welcher in jener Flüssigkeit unlöslich ist und daher auf mechanischem Wege von derselben getrennt werden kann. Um nun nach diesem Verfahren Ätzkalilauge darzustellen, löst man z. B. 15, 50, 100 kg calcinierte Pottasche in einem eisernen Kessel mit soviel Wasser unter Erwärmen auf, daß eine Pottaschenlösung entsteht, die ungefähr 17 Grad am *Baumé*schen Aräometer zeigt. Man bringt dann die Lösung in demselben eisernen Kessel zum Kochen und fügt nun stückweise ungelöschten gebrannten Kalk hinzu, während man das Feuer ausgehen läßt, denn die durch das Löschen des Kalkes in der Flüssigkeit hervorgebrachte Hitze ist so groß, daß sich das

Kochen von selbst fortsetzt, ja man darf nicht auf einmal zu viel Kalk hinzutun, weil sonst das Aufwallen ein Übersteigen der Flüssigkeit über den Rand des Kessels veranlassen könnte. Man kann zunächst ungefähr ein Drittel des Gewichtes der angewendeten Pottasche an Kalk zufügen, worauf man die im weiteren noch erforderliche Quantität Kalk durch nachstehenden Versuch ermittelt. Zu diesem Behufe nimmt man eine kleine Probe der milchig gewordenen Flüssigkeit heraus, und filtriert davon durch Druckpapier etwas klare Flüssigkeit ab, indem man das wieder zurückgießt, was im Anfange nicht klar hindurchfiltrierte. Wenn man zu dieser klaren Flüssigkeit eine Säure zufügt und es erfolgt kein Aufbrausen (von Kohlensäure) mehr, so war der Zusatz von Kalk schon hinreichend; entstehen dagegen noch Gasblasen, so muß noch mehr Kalk hinzugefügt werden, bis eine ebenso abfiltrierte neue Probe kein Aufbrausen mehr mit Säuren verursacht. Ist dieses erreicht, so läßt man den gebildeten kohlensauren Kalk:

$$K_2CO_3 + Ca(OH)_2 = 2\,KOH + CaCO_3,$$

mit dem etwa hinzugekommenen überschüssigen Kalke durch ruhiges Stehen der Flüssigkeit sich absetzen und zieht dann die über dem Niederschlage befindliche helle Ätzkalilauge von dem Niederschlage durch Abschöpfen oder mit dem Heber so rein als möglich in ein anderes Gefäß ab. Da man nicht alle Lauge auf diese Art von dem Niederschlage hell wegbringen kann, so übergießt man den Rückstand wieder mit Wasser, rührt ihn damit auf und läßt wieder absetzen, worauf man eine schwächere verdünnte Lauge abzieht. Dasselbe Verfahren kann man wiederholen, so daß man immer schwächere Laugen erhält, welche man mit der ersten vereinigen kann, wenn die anzuwendende Kalilauge nicht stark zu sein braucht, während man anderenfalls jene schwächeren Laugen statt Wasser zur Auflösung der Pottasche bei Bereitung neuer Ätzkalilauge benutzt.

Hat man nicht Gelegenheit, sich stets des frisch gebrannten Kalkes zu bedienen, den man, wie erwähnt, in der Lauge ablöschen kann, so ist sowohl der zu trockenem Pulver abgelöschte Kalk, das trockene, als das teigförmige in Gruben aufbewahrte Kalkhydrat anwendbar, vorausgesetzt jedoch, daß letzteres nicht allzulange dem Luftzutritt ausgesetzt gewesen ist und sich infolgedessen teilweise oder größtenteils mit Kohlensäure gesättigt hat. Das Pulver oder den Teig setzt man dann unter Aufkochen der Flüssigkeit in solcher Menge nach und nach hinzu, daß die Lauge nun mit Säuren wie oben keine Kohlensäure mehr entwickelt, d. h. eine ebenso abfiltrierte Probe mit denselben nicht mehr aufbraust.

In den Vorschriften zur Farbenfabrikation ist öfters angegeben, man bereite sich z. B. eine Ätzlauge mit einer gewissen Menge Pottasche und Kalk. In solchem Falle ist es am besten, die spezielle Vorschrift zu befolgen, denn soll die Lauge vollständig kohlensäurefrei werden, so ist die Kalkmenge, die in der

Vorschrift für den speziellen Zweck angegeben ist, völlig hinreichend; ein Überschuß an Kalk wirkt nicht schädlich und kostet auch nur wenig. Oder aber die in der Vorschrift bezeichnete Menge Kalk ist unzulänglich, um alle Kohlensäure zu entziehen; in diesem Falle ist es dann auch die Absicht, eine bis zu gewissem Grade kohlensäurehaltige Lauge zu verwenden.

Bei der Bereitung und Aufbewahrung der Ätzlaugen ist es immer wichtig, sie ungefärbt zu erhalten. Man vermeidet daher sorgfältig, daß mit dem Kalk, oder mit dem Wasser, oder mit der Pottasche organische Stoffe, als Stroh, Blätter oder andere Unreinigkeiten in die Flüssigkeit kommen, vor oder nach der Bereitung; denn dadurch wird die Ätzlauge stets gelblich gefärbt und gibt dann oft sehr unerwünschte Resultate. Es ist auch nicht zweckmäßig, die Ätzlauge lange vor ihrer Anwendung herzustellen und stehen zu lassen, weil sie dann wieder Kohlensäure anzieht und mit der Zeit wieder ganz in kohlensaures Kali oder eine Auflösung von Pottasche übergeht.

Über die Bestimmung des Alkaligehaltes einer Ätzlauge, wenn er nicht sonst auf eine Weise berechnet werden kann, s. unten bei Alkalimetrie.

Salpetersaures Kali. Kalisalpeter. Salpeter, KNO_3.

Auch dieses Kalisalz liefert die Natur, und es wird an geeigneten Stellen, namentlich in Ostindien, wo salpeterhaltige Erden vorkommen, durch Auslaugen und eine Reihe von chemischen Operationen im großen in den sogenannten Salpetersiedereien gewonnen. Neuerdings bereitet man auch viel Kalisalpeter aus dem Natronsalpeter (Chilisalpeter) durch Zersetzung des letzteren mit Chlorkalium. Der Kalisalpeter kommt als Rohsalpeter und als raffinierter Salpeter in den Handel, unter jeder dieser Benennungen jedoch in verschiedener Reinheit. Er erscheint entweder in Form eines kristallinischen Pulvers, oder in säulenförmigen, weißen, meistens gestreiften Kristallen. Der raffinierte Salpeter des Handels, namentlich der letztbemerkte in Form von säulenförmigen Kristallen, ist in den wenigen Fällen, in denen er bei der Farbenfabrikation angewendet wird, meistens brauchbar. Oft kann man sogar Rohsalpeter anwenden, wenn derselbe nur nicht absichtlich verfälscht ist. Die Ware läßt sich jedoch leicht beurteilen; besteht sie nur aus langen, streifigen, trockenen Kristallen, welche an der Luft sich nicht in einigen Tagen verändern und keine mit Mutterlauge erfüllte Hohlungen aufweisen, so ist der Salpeter von der Art, daß man ihn ohne Furcht vor Verfälschung mit anderen Salzen verwenden kann. Es gibt auch Fälle, wo der Farbenfabrikant, wenn er es der Mühe wert hält, etwas Salpeter selbst gewinnen kann. So oft er nämlich die salpetersaure Lösung irgend eines Metalles mit Kali oder einem Kalisalze niederschlägt, so bleibt in der Flüssigkeit eine Auflösung von salpetersaurem Kali, das er gewinnen kann, wenn er die Lauge oder Flüssigkeit so weit abdampft,

bis sie kristallisiert, was allerdings bei sehr großer Verdünnung der Flüssigkeit nicht immer lohnend sein möchte.

Der Salpeter löst sich in der Kälte ziemlich rasch und bei Siedhitze außerordentlich reichlich in Wasser auf und kristallisiert dann beim Erkalten wieder aus. Trocken für sich erhitzt, kommt er in feurigen Fluß und schmilzt ruhig, aber bei einer gewissen weiteren Erhitzung zersetzt er sich dann in Sauerstoffgas, salpetrige Säure und zurückbleibendes Kali. Diese Leichtigkeit, womit der Salpeter seinen reichen Sauerstoff in der Hitze abgibt, macht ihn zu einem der kräftigsten Oxydationsmittel. Mit brennbaren Körpern und leicht oxydierbaren Metallen erhitzt, verpufft derselbe meistens oder veranlaßt ein heftigeres Glühen und Aufschäumen, indem der brennbare oder oxydierbare Körper sich seines Sauerstoffs bemächtigt, sich mit letzterem vereinigt und das Stickgas unter Aufschäumen entweichen läßt. Hauptsächlich wegen dieser stark oxydierenden Eigenschaft wird er in der Farbenfabrikation angewendet, wie bei der später zu erläuternden Bereitung des chromsauren Kalis, wo das im Chromeisenstein enthaltene Chromoxyd durch ihn in Chromsäure übergeführt wird, die nun ihrerseits selbst als Säure sich des Kalis vom Salpeter bemächtigt. In anderen Fällen gebraucht man ihn auch nur mit der Wirkung, die das Ätzkali im feurigen Fluß ausüben würde; ebenso wirkt er bei Vorhandensein einer stärkeren Säure, die das Kali dann aufnimmt, während die Salpetersäure zersetzt ausgetrieben wird.

Der Salpeter kristallisiert ohne Wasser und besteht in reinem Zustande in 100 Teilen aus

46,64 Kali,
53,36 Salpetersäure.

Chromsaures Kali.

Als Rohmaterial zur technischen Darstellung aller Chromverbindungen benutzt man ausschließlich den im Mineralreiche vorkommenden Chromeisenstein, das wichtigste der Chromerze. Die übrigen Chromminerali en sind teils zu selten, teils zu arm an Chrom, um eine Verarbeitung lohnend zu machen. Der Chromeisenstein wird in Norwegen und Ungarn in bedeutenderen Mengen gewonnen und entweder gleich dort verarbeitet oder zur Verarbeitung an andere Orte versandt. Das Mineral besteht im wesentlichen aus Cr_2O_3, FeO, also aus Chromoxyd und Eisenoxydul, von denen ersteres zum Teil durch Tonerde: Al_2O_3, und Eisenoxyd: Fe_2O_3, letzteres aber teilweise durch Magnesia: MgO, vertreten ist. Das in diesem Material enthaltene Chromoxyd: Cr_2O_3, läßt sich auf keine andere Art ausziehen, als daß man es in Chromsäure überführt und diese zugleich mit einer Base vereinigt, welche ein in Wasser lösliches Salz bildet. Durch Glühen des feingepulverten Chrom-

eisensteins mit salpetersaurem Kali erhält man chromsaures Kali, indem das im Chromeisenstein vorhandene Chromoxyd durch den Sauerstoff des Salpeters zu Chromsäure oxydiert wird, und letztere sich mit dem Kali des letztgenannten Salzes zu chromsaurem Kali verbindet. Diese Methode zur Gewinnung des Chroms wird, da sie einfach und bequem ist, mit verschiedenen, unten noch speziell angegebenen Abänderungen angewendet, um zunächst das einfache chromsaure Kali und aus diesem dann das doppeltchromsaure Kali des Handels darzustellen. In letzterer Form dient es dann nicht nur zur Darstellung anderer chromsaurer Verbindungen, sondern auch zur Herstellung des reinen Chromoxyds, das selbst eine Farbe ist, von welcher später bei den grünen Farben die Rede sein soll.

Um zunächst das einfach-chromsaure Kali aus dem Chromeisenstein herzustellen, muß der letztere fein gemahlen oder pulverisiert angewendet werden. Man mischt sein Pulver je nach seinem Gehalte an Cr_2O_3 mit gleichen Teilen, $^1/_2$ oder $^1/_4$ Rohsalpeter, am besten durch Umschaufeln, bis gleichförmige Mischung erzielt ist. Das Gemenge wird dann in starker Rotglühhitze auf eine sehr verschiedene Weise geschmolzen. Die Fabrikanten, welche ehemals in kleinem Maßstabe arbeiteten, füllten die Masse in Tiegel von einigermaßen haltbarem Töpferton, stampften sie wohl ein und setzten sie in einem Töpferofen einem 12- bis 15stündigen Brande aus; oder sie benutzten eine ähnliche Einrichtung, bei welcher eine gleiche Temperatur erzielt, aber eine Menge Tiegel auf einmal eingesetzt werden konnten. Nach dem Glühen war die Masse geschmolzen und zusammengesintert, so daß sie trocken nicht vom Tiegel abgelöst werden konnte. Man legte die Tiegel daher in Wasser, welches nach und nach die geschmolzene Masse auflöste, wobei nur wenige Tiegel so erhalten blieben, daß sie aufs neue in Benutzung genommen werden konnten. Die gelb gewordene Lösung enthielt das neutrale einfach-chromsaure Kali, K_2CrO_4, aufgelöst; ungelöst blieben unzersetzter Chromeisenstein, freigewordenes Eisenoxyd usw. Wenn es sich lohnte, d. h. der Rückstand verhältnismäßig noch viel Chrom enthielt, so wurde er noch einmal mit weniger Salpeter derselben Operation unterworfen, wodurch man noch neue Mengen chromsaures Kali in Lösung erhielt. Heutzutage benutzt man zu diesem Glühprozesse, der sich vorteilhaft nur in größerem Maßstabe ausführen läßt, Reverberier- oder Flammöfen, mit gußeiserner Schale als Boden, wie man sie zur Darstellung des Blutlaugensalzes verwendet. Die Schale wird zuerst durch Vorfeuern sehr heiß gemacht, und dann das obenerwähnte Gemenge von gepulvertem Chromeisenstein und Salpeter portionsweise nach und nach auf die Weise eingetragen, daß man eine neue Portion der vorhergehenden jedesmal erst dann hinzufügt, nachdem die letztere in ruhigen Fluß gekommen ist, wobei beständig gut umgerührt wird. Die erhaltene Masse gibt durch Auskochen mit Wasser ebenfalls die oben erwähnte Lösung von chrom-

saurem Kali. Ist die Schale entleert, so werden neue Portionen eingetragen, und mit dieser Operation kontinuierlich fortgefahren.

Diejenige Quantität des Salpeters, nämlich zwei Äquivalente, welche bei dem obigen Verfahren erforderlich sind, um die aus je einem Äquivalent Chromoxyd (Cr_2O_3) gebildete Chromsäure an Kali zu binden, enthält viel mehr Sauerstoff, als das Chromoxyd bedarf, um zu Chromsäure oxydiert zu werden, so daß dieser überschüssige Teil des Sauerstoffgehaltes im Salpeter ungenutzt verloren geht. Es geht daraus hervor, daß man das Kali des teueren Salpeters durch andere Kalisalze oder Basen, die lösliche chromsaure Salze bilden, teilweise zu ersetzen und nur so viel Salpeter anzuwenden hat, als bei vollständiger Ausnutzung seines ganzen Sauerstoffgehaltes die Oxydation des Chromoxyds zu Chromsäure und etwa noch die teilweise Oxydation des mit dem Chromoxyd verbundenen Eisenoxyduls zu Eisenoxyduloxyd erfordert. Dem entsprechend betreibt man jetzt die Fabrikation im großen, indem man den Salpeter teils durch kohlensaures Kali ersetzt, so daß der beim Glühen vor sich gehende chemische Prozeß im allgemeinen der Formel entspricht:

$$3\,[Cr_2O_3, FeO] + 4\,KNO_3 + 4\,K_2CO_3$$
$$= 6\,K_2CrO_4 + 4\,CO_2 + 4\,N + Fe_2O_3, FeO.$$

Es ist ohne weiteres einleuchtend, daß bei diesem Verfahren viel Salpeter erspart und daß zugleich der Sauerstoffgehalt des zur Verwendung gelangenden Salpeters möglichst ausgenutzt wird. Dadurch, daß man den Chromeisenstein erst mit kohlensaurem Kali einige Zeit bei Luftzutritt glüht, wobei schon etwas chromsaures Kali gebildet wird, und das Eisenoxydul sich zu Oxyd oxydiert, dann erst den Salpeter nach und nach hinzufügt, kann man die Menge des letzteren noch weiter verringern und das meiste Kali des Salpeters durch Pottasche ersetzen. Da sich nun diese letzteren Operationen nicht in kleinerem Maßstabe praktisch ausführen lassen, die Anwendung des Salpeters allein aber den Vorteil wieder aufheben würde, den man vielleicht durch Selbstdarstellung des chromsauren Kalis in Lösung erzielen wollte, so hat sich die Fabrikation des chromsauren Kalis für sich zu einer Großindustrie ausgebildet, und dieses Salz wird jetzt kaum noch in einer Farbenfabrik hergestellt, weil die Großindustrie es weit billiger liefert, wie man es im kleinen mit Salpeter herstellen kann.

Wenn man sich die Auflösungen von neutralem chromsaurem Kali durch Auslaugen oder Auskochen der auf obige Weise geglühten Massen verschafft hat, so geben sie beim hinreichenden Abdampfen Lösungen, aus welchen das Salz schon in der Hitze beim fortgesetzten Kochen und Eindampfen kristallinisch niederfällt, beim Erkalten aber in Blättchen anschießt. Weil das Salz in Wasser schwer löslich ist, so ist das Auskochen jener Schmelzen notwendig, um sogleich konzentrierte Lösungen zu erhalten. Man könnte es aber umgehen, wenn man mit den Lösungen unmittelbar Niederschläge von Farben hervorbringen wollte.

In letzterem Falle wäre jedoch der Gehalt der Lösung annäherungsweise dadurch zu bestimmen, daß man Probefällungen mit Bleizuckerlösungen macht, und wenn die Lösung des chromsauren Kalis freies Alkali hält, daß man dieses durch Zusatz von Schwefelsäure hinwegräumt, insofern seine Gegenwart etwa wie für zitronfarbige Chromgelbe schädlich ist.

Das neutrale chromsaure Kali, K_2CrO_4, kann als solches verwertet werden, wie unter Chromgelben angeführt ist. Es löst sich bei 15° in 2,07 Wasser, bei 100° in 1,67. Es gibt mit den meisten neutralen Salzen der schweren Metalle Niederschläge, wovon die des Bleies und Zinks schon erwähnt sind und als Farben gebraucht werden. Es besteht in 100 Tln. aus 47,58 Kali und 52,42 Chromsäure.

Das einfache chromsaure Kali oder das gelbe chromsaure Kali des Handels wird gegenwärtig meistens aus dem zweifach oder rotem chromsaurem Kali dargestellt, indem man 2 Tle. des letzteren in 4 Tln. kochenden Wassers löst, unter Umrühren kohlensaures Kali bis zur schwach alkalischen Reaktion hinzufügt, und hierauf die Lösung erkalten läßt, aus der sich dann das einfache chromsaure Kali in gelben, rhombischen Kristallen zum größten Teile ausscheidet, während aus der überstehenden Lauge durch Eindampfen weitere Kristallisationen des letzteren Salzes erhalten werden können.

Das rote oder zweifach-chromsaure Kali ist das wichtigste und fast ausschließliche chromsaure Kalisalz des Handels, sowie überhaupt das Ausgangsmaterial für die Darstellung der übrigen Chromsäureverbindungen. Bei der angegebenen fabrikmäßigen Verarbeitung des Chromeisensteins wird als Endprodukt stets das rote oder chromsaure Alkali gewonnen. Im Laufe der Fabrikation resultiert aber zunächst, wie oben angegeben, immer erst das gelbe oder einfach-chromsaure Kali als Zwischenprodukt in den Schmelzen und Lösungen. Die Umwandlung des letzteren in das rote chromsaure Kali geschieht schließlich auf die Weise, daß dem einfach-chromsauren Kali die Hälfte seines Kaligehaltes durch irgend eine Säure entzogen wird. Obgleich mehrere Säuren diese Entziehung bewirken können, so beschränkt man sich doch bei der Darstellung auf die Anwendung der Salpeter- und Schwefelsäure, teils wegen der Beschaffenheit der Nebenprodukte, teils wegen der Preise.

1. Verfahren bei Anwendung von Schwefelsäure. — Wird das neutrale Salz, dessen chemische Formel K_2CrO_4 ist, bei zwei Äquivalenten, also $2(K_2CrO_4)$, mit einem Äquivalent Schwefelsäure versetzt, so entsteht K_2SO_4 und $K_2Cr_2O_7$, aber die Trennung dieser beiden Salze ist mit großen Schwierigkeiten verbunden, weil beide schwer löslich sind und bei keiner Temperatur in ihrer Löslichkeit einen großen Unterschied zeigen. Man kann sich damit im großen nicht behelfen. Anders wird die Sache, wenn man statt einem Äquivalent der Schwefelsäure zwei Äquivalente davon anwendet, so daß aus $2(K_2CrO_4)$

nun $KHSO_4$ und $K_2Cr_2O_7$ entstehen, also sowohl saures schwefelsaures Kali, als auch saures chromsaures Kali, von denen das erstere ungemein leicht, das andere schwer löslich ist. Man setzt daher der kochenden Lösung von zwei Äquivalenten neutralem chromsaurem Kali zwei Äquivalente Schwefelsäure zu, worauf sogleich beide genannten sauren Salze entstehen, von denen das saure chromsaure Kali teilweise niederfällt, teils beim Erkalten auskristallisiert. Nach Gewicht werden auf 50 kg des gelben Salzes 12,5 kg konzentrierte Schwefelsäure genommen. Wenn das meiste rote chromsaure Kali durch Ausfällung und Kristallisation aus der konzentrierten Mischung gewonnen ist, so kann man die Flüssigkeit mit Wasser mäßig verdünnen, alsdann kristallisiert etwas einfach-schwefelsaures Kali heraus; die letzte Trennung der Salze ist aber schwieriger, als daß sie sich lohnt, wenn die Fabrikation nicht neben der anderer chemischer Produkte, z. B. des Alauns, ausgeübt wird, wo die Flüssigkeiten ihres Kaligehaltes wegen eine gute Verwertung finden können. Das zuerst gewonnene weniger ansehnliche Salz wird aus kochendem Wasser in dem Maße, als davon gelöst wird, und zwar in hölzernen Gefäßen umkristallisiert. Bei dieser Darstellungsmethode enthält es stets schwefelsaures Kali, wenn das Umkristallisieren nicht öfters wiederholt wird, und so ist es auch stets der Fall mit dem im Handel vorkommenden Salze.

2. Verfahren bei Anwendung von Salpetersäure. — Wendet man zur Darstellung von doppelt-chromsaurem Kali Salpetersäure an, so wird das Verfahren einfach und sogar vorteilhafter; doch hängt dies davon ab, zu welchem Preise man die Salpetersäure sich zu verschaffen weiß, deren man bedarf. Bei dieser Zersetzung ist der Prozeß ganz derselbe. Man bedarf aber auf zwei Äquivalente neutrales chromsaures Kali nur ein Äquivalent Salpetersäure. Beide Salze unterscheiden sich in ihrer Löslichkeit bedeutend, und es kristallisiert erst das meiste saure chromsaure Kali heraus, dann chromsaures Kali haltender Salpeter. Dieser bedarf nun keiner Reinigung, indem er wieder zur Bereitung des neutralen Salzes angewendet wird. Diese Methode ist überhaupt die beste, weil hier kein Kali verloren geht, sondern wieder zur Benutzung in das chromsaure Kali gelangt. Bei Anwendung von Salzsäure erhält man auf gleiche Weise leicht lösliches Chlorkalium als Nebenprodukt, was aber nur wie das schwefelsaure Kali Anwendung findet.

In neuerer Zeit wird das rote chromsaure Kali aus Chromeisenstein vielfach ganz ohne Anwendung von Salpeter in nachstehender Weise im großen gewonnen. Ein Gemisch von etwa 2 Tln. geglühten und feingemahlenen Chromeisensteins mit 1 Tle. kohlensauren Kalis und 3 Tln. Ätzkalkes wird in flachen Flammöfen bei häufigem Umrühren einer starken Rotglut ausgesetzt. Man erhält hierbei durch Oxydation von Cr_2O_3, FeO des Chromeisensteins unter Einfluß der obenerwähnten starken Basen ein grüngelbes Produkt, be-

stehend im wesentlichen aus chromsaurem Kali, chromsaurem Kalk und Eisenoxyd, von denen die ersteren beiden Salze durch kochendes Wasser extrahiert werden. Die gewonnene Lösung wird zur Niederschlagung des Kalkes mit kohlensaurem oder schwefelsaurem Kali versetzt, so daß sich unlöslicher kohlensaurer, bezüglich schwefelsaurer Kalk ausscheidet, während das gleichzeitig entstandene einfach-chromsaure Kali gelöst wird, welches man nun schließlich in der vorhin angegebenen Weise mit Schwefelsäure oder Salpetersäure in rotes chromsaures Kali überführt.

Das rote oder doppelt-chromsaure Kali, $K_2Cr_2O_7$, stellt schön gelbrote, luftbeständige Säulen oder Tafeln dar und löst sich bei 15° in 10 Tln., bei 100° in etwa 1¼ Tln. Wasser zu einer sauer reagierenden Flüssigkeit, deren Färbung beim Kochen intensiver wird.

Um zu untersuchen, ob das rote chromsaure Kali rein ist, was man oft wissen muß, oder ob es namentlich Schwefelsäure (in Form von schwefelsaurem Kali) enthält, übergießt man es mit chemisch reiner Salzsäure, gießt Weingeist hinzu und erwärmt hierauf, bis die Lösung rein grün ist. Setzt man alsdann Chlorbaryum in Auflösung hinzu, so entsteht, wenn Schwefelsäure im chromsauren Kali vorhanden war, ein weißer Niederschlag von schwefelsaurem Baryt, der um so stärker ausfällt, je größer die Menge der vorhandenen Schwefelsäure ist. Beträgt der Niederschlag sehr viel, so ist das Salz absichtlich verfälscht. Auf gleiche Weise untersucht man das gelbe Salz, was ebensogut schwefelsaures Kali, oft in noch bedeutenderer Menge enthält, welches dann absichtlich zugesetzt war.

Einfach-chromsaures Kali-Natron, $K_2CrO_4 + Na_2CrO_4$.

Dieses tut, wo man sonst einfach-chromsaures Kali anwenden sollte, dieselben Dienste, wie letzteres Salz, und hat noch den Vorteil, daß es leichter löslich ist. Man stellt es dadurch her, daß man 15 Tle. rotes chromsaures Kali in kochendem Wasser zusammen mit 14 Tln. kristallisierter Soda oder kohlensaurem Natron unter Kochen auflöst, welches man fortsetzt, bis alles Aufbrausen, durch Entwickelung der Kohlensäure veranlaßt, aufgehört hat. Man hat nun die Verbindung in wässeriger Auflösung, in welcher sie dann ohne weiteres verwendet und daher in der nötigen Quantität jedesmal erst vor dem Gebrauche dargestellt wird.

Manchmal bildet sich infolge chemischer Prozesse bei Verwendung des roten doppelt-chromsauren Kalis einfach-chromsaures Kali aus dem ersteren dadurch, daß demselben Chromsäure entzogen wird, so beim Digerieren mit Bleioxyd usw.; aber diese Methode wird nicht zum Zwecke der Herstellung des einfach-chromsauren Kalis angewendet.

Bei der Auflösung von kristallisierter Soda und rotem chromsaurem Kali verwendet man gleiche Äquivalente:

$$K_2Cr_2O_7 + [Na_2CO_3 + 10H_2O] = K_2CrO_4 + Na_2CrO_4 + CO_2 + 10H_2O$$

entsprechend dem obigen Verhältnisse von 15 : 14. Die Kohlensäureentwickelung geht gewöhnlich langsam vonstatten, und es erfordert längeres Kochen, bis dieselbe völlig ausgetrieben ist. Es scheint dieses davon herzurühren, daß sich anfänglich teilweise doppelt-kohlensaures Natron und einfach-chromsaures Kali bildet. Das doppelt-kohlensaure Natron zersetzt sich dann beim Kochen wieder und verschwindet allmählich, so daß die Lösung schließlich nur beide chromsauren Salze enthält.

Chromsaures Kalk-Kali, $K_2CrO_4 + CaCrO_4$.

In manchen Fällen kann man sich auch des chromsauren Kali-Kalkes bedienen. Man erhält diesen, wenn man auf ein Äquivalent gelösten sauren chromsauren Kalis ein Äquivalent Kalkhydrat zufügt, und die entstehende, je nach der Verdünnung milchige oder klare Flüssigkeit statt des neutralen chromsauren Kalis anwendet (vgl. Zinkgelbe); das saure chromsaure Kali ist dann im Verhältnis von 5 rotem chromsaurem Kali zu 1 Kalkhydrat in Pulver anzuwenden, da ein kleiner Überschuß von Kalk in den Fällen, wo die Anwendung dieses Gemisches überhaupt zulässig ist, nicht nachteilig wirkt.

Natron, Na_2O.

Auch das Natron ist gleich dem Kali das Oxyd eines Metalles, des Natriums, Na, das an der Luft und im Wasser zu eben diesem Oxyde, dem Natron, verbrennt. Von den Verbindungen des Natrons, welche denen des Kalis im allgemeinen chemisch analog sind, kommen für den vorliegenden Zweck namentlich diejenige mit Kohlensäure, das kohlensaure Natron oder die Soda, und die Verbindung des Natrons mit Wasser, das Ätznatron, in Betracht.

In den meisten Fällen kann man sich des Natrons statt des Kalis, des kohlensauren Natrons statt des kohlensauren Kalis bedienen, wenn irgend ein Niederschlag damit hervorgebracht oder eine Säure gesättigt werden soll, und dann ist das Natron vorzuziehen, weil sein Äquivalent sich im Preise billiger berechnet.

Kohlensaures Natron, Na_2CO_3. Soda. Kristallisierte Soda. Calcinierte Soda. Sodaasche.

Das kohlensaure Natron wurde früher aus der Asche der See- und Strandpflanzen gewonnen, wird aber jetzt fabrikmäßig in sehr großem Maßstabe aus Kochsalz dargestellt. Dasselbe kommt in zwei Formen im Handel vor, nämlich

einmal in großen, hellen, wasserhaltigen Kristallen, **kristallisierte Soda**, welche im reinen Zustande der Formel:

$$Na_2CO_3 + 10 H_2O,$$

entspricht und demgemäß in 100 Tln. enthält: 21,79 Natron, 15,36 Kohlensäure, 62,85 Wasser, oder auch 37,15 kohlensaures Natron und 62,85 Wasser. Die andere Handelsform der Soda ist die **calcinierte Soda, Sodaasche**, das **Sodasalz, Sel de Soude**, die wasserfreie Soda, eine weiße lose Salzmasse, welche im großen in der Weise gewonnen wird, daß man entweder das beim Verdampfen der rohen Sodalaugen ausgeschiedene einfach gewässerte Sodasalz ($Na_2CO_3 + H_2O$) durch Glühen in Flammöfen vollständig von Wasser befreit, oder daß man die Sodalauge direkt unter Anwendung oberschlächtiger Feuerung zur Trockne eindampft und den erhaltenen Rückstand hierauf behufs Oxydation des vorhandenen Schwefelnatriums im Flammofen calciniert. In reiner Form und im kleinen kann man die calcinierte Soda durch Erhitzen und Glühen einer reinen kristallisierten Soda bis zur gänzlichen Austreibung des Wassers erhalten. Sie bildet dann ein rein weißes, pulveriges Salz, Na_2CO_3.

Die **kristallisierte Soda** ist, wie sie jetzt im Handel vorkommt, ziemlich rein, bis auf einen stets darin vorkommenden geringen Gehalt von Glaubersalz und Kochsalz, welcher jedoch nicht von erheblichem Nachteil bei der Farbenfabrikation ist. Zuweilen enthält sie aber etwas Schwefelnatrium, und dies wäre eine schlimmere Verunreinigung, wenn die Soda zu Niederschlägen verwendet werden soll. Eine Lösung davon fällt dann die ersten Tropfen einer Bleizuckerlösung braun. Der Gehalt der kristallisierten Soda an kohlensaurem Natron ist, wenn man Sodasorten von gleichem Wassergehalt, d. h. in gleich lufttrockenem Zustande vergleicht, ziemlich derselbe. Beim Liegen an der Luft verliert die kristallisierte Soda leicht Wasser, verwittert also. Es ist dies zu vermeiden, wenn man sie nach Gewicht verwenden will. Sie löst sich gern und leicht in Wasser auf, auch in kaltem.

Die calcinierte Soda des Handels ist infolge ihrer vorhin beschriebenen Gewinnungsweise, direkt oder indirekt aus den Sodarohlaugen, im allgemeinen stets unreiner, namentlich stets reicher an schwefelsaurem Natron und Chlornatrium, als die kristallisierte Soda, enthält jedoch selten Schwefelnatrium, da solches durch den Calcinationsprozeß meistens oxydiert wird. Ihr Gehalt an kohlensaurem Natron ist ein sehr ungleicher, muß daher jedesmal bei Anwendung der calcinierten Soda vorher bestimmt werden. Um diese häufigen und immerhin zeitraubenden quantitativen Bestimmungen zu vermeiden, zieht man in der Farbenfabrikation wohl die Verwendung kristallisierter Soda vor; wenn aber der Preis zwischen dem reinen kohlensauren Natron in der kristallisierten Soda und dem Sodasalz eine bedeutende Differenz ausmacht, so ist es doch oft vorteilhafter, nach Maßgabe spezieller Untersuchung die calcinierte Soda anzuwenden.

Das Sodasalz oder die calcinierte Soda hat ungefähr dasselbe Ansehen wie raffinierte Pottasche, ist aber weißer, weniger bläulich. Sie wird wie die kristallisierte Soda immer nur in wässeriger Lösung angewendet. Die Auflösung der kristallisierten Soda erfolgt in kaltem Wasser bald, in heißem Wasser noch rascher. Aber die calcinierte Soda, wenn auch als Pulver in kaltes Wasser geworfen, erstarrt darin leicht durch Bindung von Wasser zu einer festen, zusammenhängenden, glasigen Masse von kristallisierter Soda. Ein solcher fester Salzklumpen löst sich dann nur schwierig in dem Wasser auf, weil er demselben nur wenig Berührungspunkte darbietet. Um diesen leicht eintretenden Übelstand zu verhüten, löst man die calcinierte Soda am besten in kochendem Wasser auf und verdünnt nachher mit kaltem die erhaltene Lösung. Vor der Anwendung der Sodalösungen, die man mit so viel Wasser herstellt, daß sie nicht kristallisieren, läßt man sie in hölzernen oder eisernen Gefäßen in Ruhe abklären. Die genannten fremden Salze in denselben, die mitgelöst sind und höchstens bei calcinierter Soda Prozente ausmachen, verhalten sich bei den meisten Anwendungen passiv.

Natronhydrat, NaOH. Ätznatron, Ätznatronlauge, Natronlauge.

Ganz auf dieselbe Weise, wie dem kohlensauren Kali die Kohlensäure entzogen wird, und zwar durch gebrannten Kalk oder Kalkhydrat, geschieht es auch mit dem kohlensauren Natron, und das Verfahren, Ätznatronlauge darzustellen, ist bis ins geringste Detail dasselbe, daher eine besondere Beschreibung nicht nötig ist. Auch hier müssen die mit Kalk zu behandelnden Sodalösungen so verdünnt angewendet werden, daß sie 17° Bé zeigen. Seit einigen Jahren kommt das Ätznatron oder die kaustische Soda im Handel in fester Gestalt vor und zwar in Blechtonnen oder Trommeln eingegossen, worin es eine erstarrte feste Masse bildet. Es ist in diesem Zustande das feste Hydrat, wie man es erhält, wenn man die Ätznatronlauge zur Trockne verdampft, bis sie, in ihrem Hydratwasser schmelzend, beim Erkalten fest wird. Um daraus Ätznatronlaugen darzustellen, ist nichts weiter nötig, als diese Masse, das feste Ätznatron, in Wasser aufzulösen.

Die Verwendung der aus festem käuflichen Ätznatron in angegebener Weise gewonnenen Lösung statt der aus Soda durch Behandeln mit Kalk selbst zu bereitenden Ätznatronlauge bietet den großen Vorteil, daß man des Vorrätighaltens von Kalk und der Arbeiten zur Darstellung der Ätzlaugen überhoben ist, und daß, wenn der Gehalt des festen Ätznatrons an Natron gegeben ist, die nach Maßgabe des Äquivalentgewichts erforderlichen Quantitäten desselben leicht zu bestimmen sind. Die feste kaustische Soda, die im Handel vorkommt, ist meistens hinsichtlich fremder Bestandteile ebenso rein, wie man sie aus kristallisierter Soda selbst herstellen kann, und ihrer Anwendung in der Farben-

fabrikation steht nichts entgegen. Die englische käufliche Ware enthält von 62 bis 72 Proz. Na_2O.

Alkalimetrie.

Da die Wirkungen, welche die Pottasche oder das kohlensaure Kali oder das Ätzkali ausüben, sowie auch die des kohlensauren Natrons oder des Ätznatrons in fester oder flüssiger Gestalt nur von ihrem Gehalt an reinem Kali oder Natron abhängen, so ist es beim Einkauf wichtig, nur diesen Gehalt zu bezahlen, und bei der Anwendung notwendig, ihn zu kennen, um das Äquivalent, d. h. die gleichwertige Ersatzmenge jener Stoffe zu bestimmen, beispielsweise also zu ermitteln, wieviel Soda von gewissem Gehalt statt kohlensauren Kalis von gegebenem Gehalt anzuwenden ist. Methoden zur Bestimmung des Alkaligehalts in den Ätzalkalien und kohlensauren Alkalien gibt es eine große Menge, doch ist immerhin das älteste Verfahren nach Descroizilles eines der einfachsten und allen Maßen und Gewichten leicht anzupassen. Man hat zu seiner Ausführung nichts weiter nötig, als eine gute Wage, Grammgewichte, ein Alkalimeter und Lackmuspapier, welches letztere in jeder Apotheke zu haben ist. Das Alkalimeter ist ein Glaszylinder von etwa 3,3 cm Durchmesser und 30 bis 33 cm Höhe, auf einem Fuße befestigt; sein Inhalt wird bis auf eine gewisse Höhe in 100 gleiche Grade geteilt, welche durch Teilstriche in den Zylinder eingeätzt sind. Ferner gebraucht man als Probeflüssigkeit Schwefelsäure von einem gewissen Gehalte an wasserfreier Schwefelsäure, welche zwar nach Vorschrift aus einer gewissen Quantität konzentrierter Schwefelsäure und Wasser gemischt werden soll, aber welche man noch leichter auf folgende Art aus jeder Art Schwefelsäure darstellt, was zwar einige Proben erheischt, aber ein sehr zuverlässiges Resultat ergibt und im ganzen nicht so viel Schwierigkeiten macht, als die Anschaffung von Schwefelsäure von gleichem spezifischen Gewicht oder stets gleichem Gehalt.

Geht man davon aus, daß z. B. 5 g kristallisierter reiner Soda von der Probesäure gerade 36° des Alkalimeters sättigen und neutralisieren sollen, so hat man nur die Schwefelsäure, die man anwendet, durch Verdünnung mit Wasser so einzurichten, daß sie dieser Sättigungsfähigkeit genau entspricht, und man besitzt dann eine hinreichend genaue Flüssigkeit, von welcher man sich auf einmal eine größere Quantität anfertigt, um die öftere Adjustierung nicht nötig zu haben.

Man wägt 5 g reiner kristallisierter Soda ab, die nicht verwittert, aber auch nicht feucht ist, bringt sie mit einer zur Auflösung genügenden Menge Wasser in eine kleine Porzellanschale, die man auf einem kleinen Dreifuß von Blech oder Draht über einer kleinen Weingeistlampe erhitzen kann. Man verdünnt nun konzentrierte Schwefelsäure so, daß auf einen Gewichtsteil derselben ungefähr 9 Tle. Wasser kommen. Man gebraucht hierbei die Vorsicht, die

Schwefelsäure in einem dünnen Strahle langsam unter Umrühren in das Wasser zu gießen, weil anderenfalls beim umgekehrten Verfahren die Säure unter starker Erhitzung aufwallen und umherspritzen würde. Mit diesem Gemische, der verdünnten Schwefelsäure, füllt man das Alkalimeter bis genau an den obersten Teilstrich 0, und fügt von derselben nach und nach zu der Auflösung der Soda im Porzellanschälchen hinzu, die man auf der Lampe erwärmt hat. Die ersten Portionen der zugesetzten Säure bewirken ein heftiges Aufbrausen; wird dasselbe schwächer, so darf man nur noch gradweise Flüssigkeit aus dem Alkalimeter zugießen, und man muß jedesmal die ausgegossenen Grade ablesen. Vor und nach jedem neuen Zugießen der Probeflüssigkeit taucht man in die Flüssigkeit im Schälchen ein kleines Streifchen blaues Lackmuspapier, welches anfangs nur vorübergehend, und zwar durch den Kohlensäuregehalt der Flüssigkeit, gerötet wird, so daß diese Rötung des Papiers beim Entweichen der Kohlensäure an der Luft wieder verschwindet. Die Sättigung ist beendigt, sobald das eingetauchte Lackmuspapier eine zwar schwache, aber bleibende, an der Luft nicht wieder verschwindende Rötung annimmt. Gewöhnlich ist dann der genaue Neutralisationspunkt schon etwas, um etwa $^1/_2$ Grad der Säure, überschritten, und man hat in diesem Falle die Gesamtzahl der verbrauchten Säuregrade um jenen halben Grad zu verringern. Wenn die Probeflüssigkeit richtig war, so hat man 36° verbraucht. Zeigt sie weniger an, z. B. 32°, so ist sie zu stark, zeigt sie mehr an, so ist sie zu verdünnt. Im ersten Falle hat man etwas mehr Wasser, im letzteren etwas mehr Säure zuzusetzen, bis eine wiederholte Probe die rechten Grade, nämlich 36°, angibt.

Ist diese Probeflüssigkeit für das Alkalimeter, wie angegeben, genau bestimmt, so untersucht man jede Pottasche, Soda oder calcinierte Soda auf dieselbe Weise, indem man immer je 5 g dieser Stoffe zur Sättigung nach dem obigen Verfahren anwendet. Hat man zufällig gegen das Ende zu viel Säure auf einmal zugegossen, so muß die Probe wiederholt werden. Hat man mit einem Material zu tun, das sich nicht vollständig in Wasser löst, so muß man die Lösung durch Filtration von dem ungelösten Rückstande trennen, das Filter nachwaschen und die so gewonnene gesamte Flüssigkeit wie die Auflösung der Soda behandeln.

Die Alkalimetergrade, die so von Pottasche, Soda, welcher Art sie auch sein mögen, erhalten werden, drücken direkt das alkalische Wertverhältnis dieser Materialien untereinander bei ihrer Anwendung aus. Beispielsweise ist also eine Pottasche von 50° Descroizilles ebenso viel wert wie eine Soda von 50°, und kristallisierte Soda von 36° hat nur den Wert $\frac{36}{50}$ einer Pottasche von 50°, sowie den Wert $\frac{36}{72}$ einer calcinierten Soda, die 72° angibt. Um

nun hieraus die gleichwertigen Ersatzmengen (Äquivalente) der Stoffe auf kürzeste Weise, und zwar lediglich mittels einfacher Division durch die gefundenen Alkalimetergrade, direkt zu berechnen, verfährt man folgendermaßen.

Je ein Äquivalent Na_2O, K_2O, K_2CO_3, Na_2CO_3 und $Na_2CO_3 + 10 H_2O$ entspricht, wenn man das Äquivalentgewicht der kristallisierten Soda = 286 als Vergleichsnorm annimmt, $(286 \times 36) = 10\,296$ alkalimetrischen Graden. Dividiert man nun mit der Zahl der Grade, die ein und dasselbe Gewicht Ätznatron, kohlensaures Kali oder eine Soda bei der Sättigung ergibt, in 10 296, so erhält man diejenigen Gewichte der genannten Stoffe, in welchen die letzteren einander mit gleicher alkalischer Wirkung vertreten können. Denn diese einander vertretenden Gewichtsmengen verhalten sich umgekehrt wie die Zahl der zur Sättigung nötigen Säuregrade, d. h. je kleiner die letztere, desto mehr an Gewicht des Stoffes ist erforderlich für eine gleiche alkalische Wirkung. Hiernach gibt z. B. 36grädige Soda $\frac{10296}{36} = 286$, 55grädige Pottasche aber $\frac{10296}{55} = 187,2$, und in diesen Gewichtsquantitäten, welche mithin nur Verhältniszahlen sind, ersetzen sich die genannten beiden Materialien gegenseitig. Diese Daten sind sowohl zur Ermittelung des Wertes beim Einkauf der in Rede stehenden Materialien, als auch bei deren Verwendung zu allen bei der Farbenfabrikation nötigen Berechnungen ausreichend. Man darf jedoch niemals außer acht lassen, daß das Descroizillessche Verfahren, wie schon erwähnt, immer nur den relativen alkalischen Wert der danach geprüften Substanzen, nicht deren absoluten Gehalt angibt, daß also durch die gefundenen Zahlen nur das Wertverhältnis der Stoffe ausgedrückt wird, dessen Kenntnis jedoch dem hier vorliegenden praktischen Zwecke genügt.

Auch Flüssigkeiten, Laugen, Ätzlaugen usw. kann man mit dem Alkalimeter auf ihren alkalischen Wert untersuchen. Man wägt von denselben je 5 g ab und behandelt sie in dem Schälchen mit der Probeflüssigkeit ebenfalls, wie oben angeführt ist. Um sicherer zu gehen, kann man die drei- und vierfache Quantität, d. h. 15 bis 20 g der Flüssigkeiten anwenden. Die erhaltenen Grade sind dann aber mit 3 bzw. 4 zu dividieren, um die wirklichen Grade zu erhalten. Sind die Flüssigkeiten ätzend, d. h. kohlensäurefrei, so daß beim Zusatz von Schwefelsäure kein Aufbrausen stattfindet, so ist das Zugießen der letzteren mit vieler Vorsicht vorzunehmen, und die Annäherung an die Neutralisation ist nur durch die Färbung des Lackmuspapiers zu beurteilen.

Salpetersaures Natron, $NaNO_3$.

Dieses Salz, welches gegenwärtig im Handel roh unter dem Namen Chilisalpeter, raffiniert als Natronsalpeter vorkommt, enthält ungefähr

$^1/_5$ mehr Salpetersäure als der Kalisalpeter. Der Natronsalpeter kann wegen seines billigeren Preises bei größerem Säuregehalt den Kalisalpeter oft mit Vorteil ersetzen, auch z. B. zur Ausziehung des Chroms aus dem Chromeisenstein behufs Darstellung von Chromsäuresalz. Man erhält im letzteren Falle dann leicht lösliches und gut kristallisierendes einfach-chromsaures Natron, $Na_2CrO_4 + 10 H_2O$, welches jedoch noch nicht im Handel zu haben ist. Auch kann man oft ein Gemisch von Natronsalpeter mit Schwefelsäure im Verhältnis von 100 der letzteren auf 85 des ersteren statt der Salpetersäure anwenden:

$$NaNO_3 + H_2SO_4 = NaHSO_4 + HNO_3,$$

wenn es, wie bei der Bereitung z. B. des Pariserblaues, nur auf eine Oxydation durch Salpetersäure abgesehen ist. Man hat in dem Gemisch die Säure um so viel billiger, als sonst die Fabrikations- und Destillationskosten betragen würden, weniger den Wert des sauren schwefelsauren Natrons, das in diesem Falle verloren geht, weil dasselbe beim Auswaschen des Blaues mit dem Waschwasser weggeschafft werden muß. Man hat also ferner dabei den Nachteil, daß das Auswaschen der Farbe durch das vorhandene saure schwefelsaure Natron erschwert wird, während bei Anwendung von Salpetersäure jenes Salz nicht in das Gemisch kommt.

Bleizucker. Neutrales essigsaures Bleioxyd.

Der Bleizucker ist neutrales essigsaures Bleioxyd, $Pb(C_2H_3O_2)_2 + 3 H_2O$. Zu seiner Darstellung ist immer Essigsäure notwendig, welche für den vorliegenden Zweck als wässerige Lösung meistens in der Form von Essig zur Anwendung gelangt. Dieser Essig wird gewöhnlich nach der Methode der Schnellessigfabrikation dargestellt, und zwar ohne Zusatz von Bier, wenn man ihn direkt anwenden will. Ist der Essig aber mit Zusatz von Bier oder gegorener Maische gewonnen, so wird er erst destilliert, um die darin enthaltenen Extraktivstoffe als Rückstand in dem Destillierapparat zurückzubehalten, also abzuscheiden. Auch kann die Essigsäure in einer etwas stärkeren, wässerigen Lösung erhalten werden durch Destillation von holzessigsaurem Kalk mit Salzsäure. Obwohl die so gewonnene wässerige Essigsäure gewöhnlich etwas Salzsäure enthält, so ist doch die schädliche Wirkung der letzteren bei der hier in Betracht kommenden Verwendung der Essigsäure ohne erhebliche nachteilige Wirkung; nur ist darauf zu halten, daß die durch gedachte Destillation erzielte Essigsäureflüssigkeit im übrigen rein und farblos ist und sich an der Luft nicht bräunt.

Wenn man in diesem Essig, der mehr oder weniger stark, d. h. essigsäurehaltig sein kann, unter Erwärmung, um die Auflösung zu beschleunigen, so viel Silberglätte auflöst, daß blaues Lackmuspapier durch die Flüssigkeit eben noch sehr schwach gerötet wird, so hat man eine mehr oder minder starke Auf-

lösung von Bleizucker in Wasser, deren Gehalt von demjenigen des angewendeten Essigs abhängt. Die letzterwähnte schwach saure Reaktion der Lösung muß, sofern kristallisierter Bleizucker hergestellt werden soll, deshalb erhalten bleiben, weil anderenfalls durch einen bis zur gänzlichen Neutralisation der Essigsäure vermehrten Zusatz von Bleiglätte so viel der letzteren gelöst wird, daß sich zum Teil basisch essigsaures Bleioxyd bildet, welches an sich nicht kristallisiert, überdies aber auch die später zu bewirkende Auskristallisation des Bleizuckers durch seine Gegenwart verhindert. Die so gewonnene Auflösung läßt sich nun bei der Chromgelbfabrikation statt einer aus fertigem, gekauftem Bleizucker bereiteten Lösung anwenden, wenn nur ihr Gehalt an Bleizucker oder wenigstens an Bleioxyd bekannt ist. Gewinnt man die Lösung auf die angeführte Weise, so läßt sich ihr Gehalt an Bleizucker leicht aus der zur Auflösung gelangenden Menge von Bleiglätte berechnen. Da nach Maßgabe der Äquivalente der Bleiglätte und des Bleizuckers je 1 Gew.-Tl. Bleiglätte $\frac{379}{222,4} = 1,704$ Gew.-Tln. Bleizucker entspricht, so braucht man die Gewichtsmenge der aufgelösten Bleiglätte in Kilo oder in einer beliebigen anderen Gewichtseinheit nur mit 1,704 zu multiplizieren, um in dem Produkte das Gewicht des gesamten in der Flüssigkeit aufgelösten Bleizuckers ebenfalls in Kilo oder der entsprechenden anderweiten Gewichtseinheit zu erhalten. Die Angaben sind dann gegeben, um die Auflösung oder einen Teil davon als eine gegebene Menge Bleizuckers verwenden zu können.

Die praktische Ausführung geschieht in folgender Weise. Eine eiserne verbleite Pfanne wird zu $^1/_3$ mit der Hälfte der erforderlichen Essigsäure von 30 Proz. (6° Bé) gefüllt, zum Sieden erhitzt und die naß gemahlene Glätte durch ein Sieb hinzugegeben, wobei man beständig umrührt. Sobald alles zu einer milchigen Flüssigkeit gelöst wurde, wird die andere Hälfte Essigsäure hinzugefügt. Das zuerst entstandene basische Bleiacetat wird hierdurch zu neutralem Bleiacetat umgewandelt. Um das Ende der Reaktion zu erkennen, verwendet man das Pfundsche Reagens, eine 5 proz. Quecksilberchloridlösung, mit welcher das basische Bleiacetat einen Niederschlag erzeugt; man hat somit so lange Essigsäure hinzuzusetzen, bis die Niederschlagbildung gerade aufhört.

Der Bleizucker wird von vielen als für die Darstellung von hellzitronengelben Chromgelbsorten ungeeignet angesehen, weil sich das Rotwerden nach mehreren Wochen nicht verhüten läßt.

Wenn man diese Auflösungen in kupfernen Kesseln verdunstet, nämlich bis auf 32 bis 40° Bé, und sie dann in (hölzernen) Gefäßen erkalten läßt, so kristallisiert ein großer Teil des Bleizuckers heraus. Die hierbei zurückbleibende Flüssigkeit, mehrere Male nach dem Erkalten abgedampft, ergibt jedesmal noch weitere Kristallisationen, bis nur wenig Flüssigkeit übrig ist, die nicht mehr

kristallisiert, weil sie aus essigsaurem Kalk besteht, davon herrührend, daß die Glätte etwas Kalk enthält, der sich in der Mutterlauge konzentriert und ansammelt.

War die Essigsäure rein, so erhält man vollkommen ungefärbte Kristalle, im anderen Falle gefärbte. Um erstere jedenfalls zu erhalten, kann man, wenn die Konzentration der Lösung durch Abdampfen vollendet ist, die Flüssigkeit mit etwas gekörnter, staubfreier Knochenkohle versetzen und damit heiß durch Flanell filtrieren, worauf dann immer weiße Kristalle erhalten werden.

Der kristallisierte Bleizucker enthält in 100 Tln.:

26,87 Essigsäure, wasserfreie,
58,91 Bleioxyd,
14,22 Wasser.

Der Bleizucker schmilzt beim Erwärmen in seinem Kristallwasser, verliert bei stärkerer Erhitzung seinen ganzen Wassergehalt und erstarrt dann zu trockenem Salz. Kauft man den Bleizucker fertig, so ist auf rein weiße Ware, feste und körnige Kristalle zu sehen.

Bleiessig. Basisch essigsaures Bleioxyd.

Das basisch essigsaure Bleioxyd ist ein Produkt, welches nicht im Handel vorkommt. Dasjenige, das allein und immer bei der Farbenfabrikation anzuwenden von Vorteil ist, enthält in seiner wässerigen Lösung, in der man es darstellt, auf eine gleiche Menge Essigsäure, wie in der Bleizuckerlösung enthalten ist, gerade die doppelte Menge Bleioxyd. Man erhält sie also, wenn man der auf vorhin beschriebene Weise durch Auflösen von Bleiglätte in Essig dargestellten Bleizuckerlösung noch einmal so viel Bleiglätte zusetzt, als sie schon gelöst hat, und sie ebenfalls auflöst, oder indem man in einer wässerigen Auflösung von 100 Tln. Bleizucker noch 59 Tle. Bleiglätte auflöst. Die Auflösung erfolgt in beiden Fällen ziemlich rasch beim Kochen der Flüssigkeit mit der fein gemahlenen Glätte, entweder im kupfernen Kessel oder in einem Holzgefäße, in welche man einen Wasserdampfstrom leitet, was vorzuziehen ist.

Auch die basisch essigsaure Bleioxydlösung, welche mit Essig und metallischem Blei nach der Methode dargestellt werden kann, wie sie für die Darstellung des Bleiweißes nach französischer Methode oben angegeben worden, ist für Chromgelbe anwendbar, nur ist dabei nötig, entweder den Bleigehalt dieser Lösung zu bestimmen oder im voraus durch kleinere Versuche zu ermitteln, in welchem Verhältnisse die gedachte Bleilösung durch eine Lösung von saurem chromsaurem Kali gefällt wird. In diesem Verhältnisse sind dann die Lösungen anzuwenden, die Proportion der Bleilauge ist aber zu vergrößern, weil bei der

Fällung Bleioxydlösung im Überschusse vorhanden sein muß, sofern sie zur Darstellung heller oder zitronfarbiger Chromgelbe dienen soll.

Um den Unterschied im Preise der darzustellenden Sorte von Chromgelb zu zeigen, der entsteht, wenn man das letztere basische Salz anwendet, sei nur angeführt, daß dann 100 Pfd. Bleizucker und 59 Pfd. Glätte 200 Pfd. Bleizucker ersetzen. Wenn der Bleizucker z. B. 32 ℳ, die Silberglätte 18 ℳ kosten, so ist in einem Falle die Auslage für 200 Pfd. Bleizucker 64 ℳ, im anderen Falle:

100 Pfd.	Bleizucker	32	ℳ
59 „	Bleiglätte	10,62	„
		42,62	ℳ

was einen Unterschied von 21,38 ℳ beträgt, während die Kosten der Darstellung jener basischen Bleizuckerlösung höchst unbedeutend sind. Diese Differenz von 21 ℳ kommt auf eine Quantität von höchstens 85 Tln. neutralen chromsauren Bleioxyds, die man aus obigen Quantitäten zu erwarten hat, ist also so groß, daß sie als ein guter Fabrikationsgewinn zu betrachten ist.

Bleinitrat, $Pb(NO_3)_2$.

Das Bleinitrat wird in neuerer Zeit in der Chromgelbfabrikation bevorzugt, weil es sich leicht und mit geringen Kosten herstellen läßt und keine Veränderung des Farbentons verursacht, wie der Bleizucker. Man verwendet Salpetersäure von nicht mehr als 14 Proz. (11° Bé), bringt sie in einem verbleiten Gefäß auf 70 bis 80° und trägt die erforderliche Menge Bleiglätte, die nicht gemahlen zu sein braucht, nach und nach ein, bis alles gelöst ist.

Chlorblei, $PbCl_2$.

Das **neutrale Chlorblei** kann zur Darstellung des Chromgelbes gebraucht werden, und es kommt nur darauf an, dasselbe billig zu erhalten. Es ist entweder ein weißes Pulver oder bildet, wenn es aus verdünnteren Flüssigkeiten kristallisiert ist, kleine spießige Kristalle. In Wasser löst es sich schwer, doch kann es auch als Pulver durch neutrales chromsaures Kali oder chromsaures Kalinatron in Chromgelb verwandelt werden, das auf diese Weise billiger herzustellen ist als das aus Bleizucker gewonnene Chromgelb, weil im letzteren Falle stets die mitverbrauchte Essigsäure das zur Bildung des Chromgelbs notwendige Bleioxyd verteuert.

Man erhält das Chlorblei auf verschiedene Weise:

a) Man rührt weiches pulverisiertes Bleiweiß zu feiner Milch in Wasser auf und setzt periodenweise so lange Salzsäure hinzu, als noch ein Aufbrausen erfolgt, vermeidet jedoch einen über diese Grenze hinausgehenden weiteren Zusatz von Salzsäure, um nicht einen zu erheblichen Überschuß von der letzteren in der

Mischung zu erhalten. Hat man aus Unvorsichtigkeit doch zu viel zugesetzt, so fügt man, um den Überschuß zu neutralisieren, wieder kleine Portionen Bleiweiß hinzu, solange diese noch ein Aufschäumen verursachen, doch immer erst nach einiger Zeit und unter beständigem Umrühren des Gemisches. Die entstehende Mischung, welche nun fein verteiltes Chlorblei ist, kann dann direkt verwendet werden.

b) Man löst schwefelsaures Bleioxyd in konzentrierter Salzsäure warm auf, was nur in Bleikesseln geschehen kann. Beim Erkalten kristallisiert das Chlorblei in Nadeln. Die Flüssigkeit enthält Schwefelsäure und überschüssige Salzsäure.

c) Man versetzt eine der nachstehend aufgeführten basischen Chlorbleiverbindungen mit Salzsäure in geringem Überschuß.

Basische Chlorbleiverbindungen.

a) $PbCl_2 + Pb(OH)_2$. Da diese Verbindung, obgleich unlöslich in Wasser, sich mit zweifach-chromsaurem Kali zersetzen läßt, gleich wie basisch essigsaures Bleioxyd:

$$[PbCl_2 + Pb(OH)_2] + K_2Cr_2O_7 = 2\,PbCrO_4 + 2\,KCl + H_2O,$$

so kann man die Essigsäure des basisch essigsauren Bleioxyds durch Umwandlung des letzteren mit Kochsalz in basisches Chlorblei zugute machen, was sich in dem Falle sehr lohnt, wenn man in der Lage ist, essigsaures Natron in aufgelöstem Zustande, wie z. B. bei der Schweinfurter Grün-Fabrikation, anzuwenden. In diesem Falle fällt man die Lösung des auf oben angeführte Weise erhaltenen basisch essigsauren Bleioxyds mit einer gesättigten Lösung von Kochsalz, wodurch unter gleichzeitiger Bildung von essigsaurem Natron ein weißer Niederschlag erzeugt wird, welcher die hier in Rede stehende basische Chlorbleiverbindung ist. Ein kleiner Überschuß von Kochsalz schadet hierbei wenig, weil es sich bei der Anwendung des so erhaltenen essigsauren Natrons passiv verhält. Man trennt die Auflösung des letzteren von dem Niederschlage durch Filtrieren, ohne auszuwaschen, damit man nicht zu verdünnte Flüssigkeiten erhält. Die Flüssigkeiten, welche nun das essigsaure Natron enthalten, werden gesammelt.

Sollen mit diesem basischen Chlorblei schwefelgelbe Chromgelbe hergestellt werden, so ist mit dem zweifach-chromsauren Kali ein Äquivalent saures schwefelsaures Kali oder Natron aufzulösen. Die roten, basischen, chromsauren Bleioxydverbindungen entstehen dagegen aus dem basischen Chlorblei mit neutralem chromsaurem Kali-Natron:

$$2\,[PbCl_2 + Pb(OH)_2] + (K_2CrO_4 + Na_2CrO_4)$$
$$= 2\,(PbO, PbCrO_4) + 2\,KCl + 2\,NaCl + 2\,H_2O,$$

und Gemenge von neutralem und rotem chromsaurem Bleioxyd, also die orangen Chromgelbe, wenn man ein Gemenge von aufgelöstem rotem chromsaurem Kali und von neutralem chromsaurem Kali-Natron anwendet. In letztere mit viel Wasser verdünnte Flüssigkeiten bringt man das noch feuchte, breiförmige, basische Chlorblei in geringem Überschuß hinzu, so daß die Flüssigkeit entfärbt wird.

b) $PbCl_2 + 3\,Pb(OH)_2$. Ein anderes basisches Chlorblei läßt sich sehr billig dadurch herstellen, daß man fein gemahlene Silberglätte in einer Auflösung von Kochsalz aufrührt und einige Tage unter öfterem Umrühren stehen läßt. Die Masse schwillt dabei sehr auf, wird dick und weiß und muß zuweilen durch einen weiteren Zusatz von Kochsalzlösung verdünnt werden, um sie bearbeiten zu können. Das Bleioxyd entzieht dem Kochsalz Chlor, bildet Chlorblei, das sich mit einem anderen Teile Bleioxyd vereinigt, welches nur Wasser dabei aufnimmt, während aus dem Kochsalz Natron frei wird, auf dessen Anwendung man hierbei verzichtet, wenn man nicht in sehr großem Maßstabe arbeitet.

$$4\,PbO + 2\,NaCl + xH_2O = [PbCl_2 + 3\,Pb(OH)_2] + (x - 4)H_2O + 2\,NaOH.$$

Wenn der Niederschlag weiß geworden ist, so wäscht man ihn in Wasser aus, filtriert ihn ab und verwahrt ihn als Teig. Er wurde seinerzeit auch als Surrogat für Bleiweiß vorgeschlagen, kann jedoch dasselbe nicht ersetzen. Um auf dem Wege der vorangegebenen Zersetzung mittels Bleioxyds die Darstellung von Natron aus Kochsalz zu ermöglichen, was nur dann geschehen kann, wenn man den dabei erhaltenen Chlorblei-Bleioxydniederschlag von obiger Zusammensetzung gut zu verwerten imstande ist, hat man durch Erhitzen desselben eine dem Mineralgelb ähnliche und ähnlich zusammengesetzte Farbe darzustellen versucht, gegen welche aber die Chromgelbe, selbst die sehr aufgemischten Sorten, mit solchem Erfolge konkurrieren, daß jene gelbe Farbe keinen Eingang in den Handel gefunden hat und gegenwärtig nirgends mehr hergestellt wird, wie denn auch infolgedessen zugleich die Darstellung von Natron auf dem beschriebenen Wege aufgegeben werden mußte.

Dieses basische Chlorblei läßt sich jedoch sehr gut zur Darstellung von Chromgelb verwenden. Mit saurem chromsaurem Kali zersetzt es sich rasch in das rote, basische, chromsaure Bleioxyd, wenn man nicht einen großen Überschuß an doppelt chromsaurem Kali anwendet.

$$[PbCl_2 + 3\,Pb(OH)_2] + K_2Cr_2O_7 = 2\,(PbO, PbCrO_4) + 2\,KCl + 3\,H_2O.$$

Versetzt man es mit einem Äquivalent einer Säure, z. B. Essigsäure oder Salpetersäure oder selbst Salzsäure, so gibt saures chromsaures Kali damit das dunkel zitronfarbene, neutrale, chromsaure Bleioxyd, doch darf das saure chromsaure Kali nicht vorwalten, wenn der Niederschlag nicht die lederartige Modifikation

des chromsauren Bleioxyds werden soll. Wird weniger Säure zugesetzt als ein Äquivalent, so entstehen die mehr oder weniger orangefarbenen Chromgelbe, weil dann beide, das basische und neutrale chromsaure Bleioxyd, entstehen.

Fügt man nämlich ein Äquivalent Salzsäure hinzu, so entsteht das basische Chlorblei a) oben. Setzt man aber eine andere Säure, z. B. ein Äquivalent Essigsäure zu, so entsteht eine milchige Flüssigkeit, welche ein Gemenge bildet von $PbCl_2 + Pb(OH)_2$ und $Pb(C_2H_3O_2)_2 + Pb(OH)_2$; also Bleioxyd-Chlorblei a) suspendiert in aufgelöstem basisch essigsaurem Bleioxyd, und das Verhalten ist unter diesen Umständen dasselbe wie bei jeder dieser Bleiverbindungen für sich, wie es schon angeführt ist.

Die schwefelgelben Sorten Chromgelb lassen sich mit dem Chlorblei-Bleioxyd b) zwar auch herstellen, die Zersetzung muß dann aber in sehr viel Wasser erfolgen.

Man verwendet dann zur Fällung 1 Äquivalent saures chromsaures Kali mit 2 Äquivalenten Schwefelsäure, so daß die Zersetzung erfolgt nach der Gleichung:

$$[PbCl_2 + 3\,Pb(OH)_2] + K_2Cr_2O_7 + 2\,H_2SO_4$$
$$= 2\,PbCrO_4 + 2\,PbSO_4 + 2\,KCl + 5\,H_2O.$$

Übrigens sei hier noch bemerkt, daß auch die geglühten basischen Chlorbleie, welcher Art sie immer sein mögen, dem chromsauren Kali die Chromsäure entziehen, indem sie sich nach und nach in basisches chromsaures Bleioxyd verwandeln, und daß sogar die Bleiglätte einer gleichen Umwandlung unterliegt. Schöne Farben lassen sich jedoch auf diesem Wege nicht erzielen.

B. Allgemeines über die Bildung der Chromgelbe.

Die schönsten gelben Mineralfarben, die man kennt, sind die Chromgelbe oder die chromsauren Bleioxyde, von welchen es aber sehr verschiedene Nüancen gibt. Obwohl es mit Rücksicht auf die verhältnismäßig einfache chemische Zusammensetzung der vorliegenden Farben manchem theoretischen Chemiker erscheinen mag, daß nichts leichter sei, als die Chromgelbe herzustellen, so läßt sich doch auf Grund der Erfahrung versichern, daß das Gegenteil der Fall ist, wenn es sich darum handelt, diejenigen Nüancen des Chromgelbs bestimmt zu erhalten, die man sich wünscht. Soweit dieselben nicht durch Beimischungen von weißen Körpern absichtlich verändert sind, haben alle Chromgelbe, wenn sie nicht ins Rötliche oder Orange gehen, nämlich einerlei Zusammensetzung, sie sind einfach chromsaures Bleioxyd: $PbCrO_4$, aber doch von sehr verschiedener Farbe, was nur ihrem verschiedenen Aggregatzustande zuzuschreiben ist.

Um das chromsaure Bleioxyd herzustellen, benutzt man einesteils stets das rote chromsaure Kali, anderenteils aber ein Bleisalz, aus welchem jenes rote chromsaure Kali das Bleioxyd als chromsaures Bleioxyd fällen kann, wenn die Lösungen beider zusammentreffen. Als Bleisalz verwendet man meistens essigsaures Bleioxyd, Bleizucker, obwohl unter Umständen auch andere Bleisalze angewendet werden können. Wird saures chromsaures Kali und Bleizucker angewandt, so bildet sich nach der Gleichung:

$$K_2Cr_2O_7 + 2\,Pb(C_2H_3O_2)_2 + H_2O = 2\,PbCrO_4 + 2\,KC_2H_3O_2 + 2\,C_2H_4O_2$$

einesteils niederfallendes chromsaures Bleioxyd und anderenteils lösliches zweifach- oder saures essigsaures Kali, wodurch die Flüssigkeit, welche den Niederschlag enthält, stets sauer reagiert.

Wenn man nun eine Bleizuckerlösung ohne weiteres mit chromsaurem Kali ausfällt, so entsteht wohl neutrales chromsaures Bleioxyd als hell zitronenfarbener Niederschlag, aber der letztere behält diese Farbe nur vorübergehend. Er wird schnell dunkler, zieht sich zusammen, wird mehr kristallinisch und wenn auch noch nicht sogleich, doch endlich beim Trocknen dunkel und strohfarbig. Die erwähnte Umänderung tritt aber noch rascher ein, wenn das chromsaure Kali oder aber Chromsäure im Überschuß vorhanden ist, die der Zusatz von etwas Schwefelsäure zu dem Niederschlage frei macht. Diese Sorte Chromgelb ist die unbeliebteste und gibt mit Blau weder ein feuriges, noch reines Grün, obwohl sie bei dunkeln Grünen anwendbar ist, bei welchen die Nüance nicht so stark hervortritt. Die Farbe dieses Gelbes läßt sich auf keine Weise mehr in Zitronengelb überführen, wie man sie auch behandeln möge, wohl aber in Orange oder Rot durch Entziehung von Chromsäure mit Alkali.

Wenn man dagegen bei der Fällung einen ziemlichen (nicht unter 5 Proz.) Überschuß von Bleizucker in der Lösung läßt, so sind zwar die Erscheinungen beim Fällen dieselben, aber der Niederschlag bleibt wolliger und leicht.

Bewirkt man die Fällung bei Gegenwart von viel Wasser, rührt dabei tüchtig und anhaltend um, läßt den Niederschlag absetzen, was rasch erfolgt, und wässert ihn rasch nacheinander mit sehr viel Wasser aus, mit welchem man ihn anhaltend durchgerührt hat, so bleibt er wollig, wird immer voluminöser und behält eine feurige dunkel zitronengelbe Farbe, trocknet zu sehr leichten Stücken aus und gibt feurig grüne Farben, obwohl nicht vollständig rein grüne, wenn man ihn mit reinem Blau mischt. Durch diese Behandlung verhindert man das Kristallinischwerden der Farbe. Daß solches unter den letztangegebenen Bedingungen der Darstellung nicht eintritt, ist eine Folge der durch heftiges Umrühren der Flüssigkeit erzielten beschleunigten

Bewegung, wodurch eine höchst feine Zerteilung des Niederschlages in seine kleinsten Teile in Wasser bewirkt wird, dessen Adhäsion ihre Verdichtung hindert. Denn je kräftiger und anhaltender man die Flüssigkeiten umrührt und in je mehr Wasser man arbeitet, desto heller bleiben die Nüancen und um so leichter und voluminöser werden die Farben.

Auch diese Farben ziehen sich nachträglich in ganz kurzer Zeit zu einem schweren Niederschlage zusammen, wenn man ihnen eine ganz geringe Quantität chromsaures Kali als Lösung zusetzt, oder wenn nur eine ganz geringe Menge einer Säure hinzukommt, die Chromsäure frei macht. Mischt man ein solches Chromgelb daher mit Pariserblau, dem noch Säure anhängt, so erhält man zwar anfangs ein feuriges Grün, aber beim Trocknen nimmt das Gemisch eine fahle, graugrüne Farbe an, weil das Chromgelb in die strohgelbe Modifikation übergeht.

Es kann daher als Hauptregel gelten, stets mit einem Überschuß an Bleisalz und nicht mit konzentrierten Lösungen zu arbeiten, ferner die Temperatur der Flüssigkeiten möglichst wenig über die Lufttemperatur steigen zu lassen und während, sowie nach der Fällung kräftig und anhaltend zu rühren. Bemerkenswert ist, daß ein Chromgelb von der Zusammensetzung $PbCrO_4$, welches im Sinne der Gleichung

$$2\,PbCl_2 + K_2Cr_2O_7 + \frac{Na_2CO_3}{n} = 2\,PbCrO_4 + 2\,KCl + \frac{2\,NaCl}{n} + \frac{CO_2}{n},$$

aus 105 Tln. Bleiacetat (5 Proz. Überschuß), 38 Tln. Kaliumbichromat und 12 Tln. calcinierter Soda hergestellt wurde, bei dem demnach die Bildung freier Säure ganz oder zum Teil unterdrückt wurde, weniger Neigung zum Umschlagen des Farbentones zeigt. Diese Verhältnisse spielen auch eine wichtige Rolle bei der Darstellung des sogenannten amerikanischen Chromgelbs „für Chromgrün" von der Formel $PbCrO_4$, bei welchem ebenfalls das Umschlagen nicht beobachtet wird. Dieses Chromgelb wird derart hergestellt, daß eine kochendheiße, konzentrierte Lösung von 20 Tln. Bichromat mit 2 Tln. Weinsäure reduziert wird, wobei etwas chromsaures Chromoxyd entsteht, wonach man die Ausfällung mittels Bleiacetat oder Bleinitrat vornimmt. Die Nüance dieses Gelb ist infolge der Gegenwart von Chromoxyd etwas schmutzig, doch eignet sich dasselbe ganz besonders zum Mischen mit Pariserblau für die Chromgrüne.

Reine hell zitronengelbe oder schwefelgelbe Chromgelbe lassen sich also auf die angegebene Weise nicht darstellen und bestehen überhaupt nicht aus reinem chromsaurem Bleioxyd, sondern sie sind wahrscheinlich eine Doppelverbindung aus gleichen Äquivalenten schwefelsauren und chromsauren

Bleioxyds. Aber es ist auch möglich, daß das eingemengte schwefelsaure Bleioxyd nur das Zusammenziehen des chromsauren Bleioxyds zu kristallinischem Chromgelb noch mehr hindert als die oben angeführten Umstände, zumal auch bei der Fällung dieser Chromgelbe große Wassermengen, rasches Abwässern und Umrühren eine hellere Nüance entstehen lassen, die auch nur bei Überschuß des Bleizuckers bleibend wird, bei Überschuß von chromsaurem Kali aber gleichfalls ins Strohgelbe übergeht, und ebenso bei Einwirkung von Säuren nachträglich, wenn letztere Chromsäure frei machen.

Die Doppelverbindungen von Bleichromat mit Bleisulfat können durch die Formeln $PbCrO_4 + PbSO_4$ und $PbCrO_4 + 2PbSO_4$ ausgedrückt werden; die erstere besitzt einen zitronengelben, die zweite einen schwefelgelben Farbenton. Die zwischen diesen beiden liegenden Farbentöne dürften Gemische dieser Doppelverbindungen sein.

Man erhält rein gelbe oder schwefelgelbe Chromgelbe nur auf die Art, daß man bei Gegenwart von sehr viel Wasser den Bleizucker mit einer Lösung von chromsaurem Kali fällt, welche mit so viel Schwefelsäure versetzt ist, daß die eine Hälfte des Bleizuckers durch Schwefelsäure, die andere durch die Chromsäure gefällt wird, also $PbCrO_4 + PbSO_4$ zu gleichen Äquivalenten entstehen und noch ein Überschuß von Bleizucker bleibt. Zugleich muß die Fällung unter starkem Umrühren der Flüssigkeit bewerkstelligt und der gebildete Niederschlag darauf mit viel Wasser, mit welchem man ihn jedesmal stark aufrührt, einige Male gut ausgewaschen werden. Diese Chromgelbe werden ebenfalls durch Auswaschen leichter, aber nie so voluminös wie die vorhergehenden. Sie geben mit Pariserblau die reinsten, durch Mischung der Chromgelbe mit Blau überhaupt darstellbaren Grüne, und die damit erzielten Grüne werden daher auch *Seidengrüne* genannt.

Wenn man die Menge der Schwefelsäure bei jener Fällung vermindert, so daß weniger als die Hälfte des Bleioxyds gefällt wird, z. B. nur 0,45, 0,40, 0,35, 0,30, 0,25, 0,20 des zu fällenden Teiles des Bleizuckers, der übrige Teil des letzteren aber durch das saure chromsaure Kali, so lassen sich alle Nüancen hervorbringen, die zwischen Dunkelzitron, ohne Zusatz von Schwefelsäure erhalten, und zwischen der schwefelgelben Sorte liegen. Die Gesamtmenge des sauren chromsauren Kalis und der Schwefelsäure, welche zur Fällung des Bleizuckers notwendig sind, müssen dann jedesmal berechnet werden.

Man verwendet zur Ausfällung des Bleizuckers in keinem Falle mehr als $36\,^1/_2$, höchstens 38 Teile rotes chromsaures Kali auf 100 Teile Bleizucker. Wenn man die Hälfte des letzteren durch Schwefelsäure mitfällen will, die man immer der Lösung des roten chromsauren Kalis zufügt und wohl damit vermischt, so verwendet man zur Fällung $18\,^1/_4$ bis 19 Teile saures chromsaures Kali und 12 bis 13 Teile Schwefelsäure von 66° Baumé. Für je 1 Teil rotes

chromsaures Kali, das man zur Erzeugung von mehr dunkelgelben Sorten zur Fällung mehr verwendet, bis man auf 36 1/2 Teile chromsaures Kali für 100 Teile Bleizucker gelangt, muß man zugleich die Schwefelsäuremenge um 2/3 Teile verringern, es bleibt dann immer ein kleinerer Teil des Bleisalzes, hier Bleizucker, im Überschuß, und zwar desto mehr, je weniger chromsaures Kali durch Schwefelsäure ersetzt wird.

Ein der Zusammensetzung $PbCrO_4 + PbSO_4$ entsprechendes Chromgelb kann nach verschiedenen Vorschriften hergestellt werden, wovon folgende angeführt werden mögen. Bei gleicher Zusammensetzung besitzen aber diese Produkte verschiedene Nüance und Deckkraft. Die Mengenverhältnisse sind folgende:

1. 400 Tle. Bleizucker,
   73,75 „ Kaliumbichromat,
   49 „ Schwefelsäure;
2. 400 „ Bleizucker,
   73,75 „ Kaliumbichromat,
   166,5 „ krist. Tonerdesulfat;
3. 400 „ Bleizucker,
   73,75 „ Kaliumbichromat,
   71 „ calc. Natriumsulfat;
4. 400 Tle. Bleizucker,
   73,75 „ Kaliumbichromat,
   26,75 „ calc. Soda,
   166,5 „ krist. Tonerdesulfat;
5. 400 „ Bleizucker,
   73,75 „ Kaliumbichromat,
   26,5 „ calc. Soda,
   71 „ calc. Natriumsulfat.

Diese Chromgelbe zeigen, bei gleicher Konzentration und Temperatur ausgefällt, folgende Unterschiede: 1 besitzt die hellste, 5 die dunkelste Nüance, zwischen denen die übrigen liegen. 1 bildet harte, spröde Stücke mit glattem Bruch, Eigenschaften, die von 1 nach 5 zu allmählich abnehmen und schließlich (bei 5) in eine Farbe von flockiger Beschaffenheit mit filzigem Bruch übergehen. Die nach 1 zu liegenden Chromgelbe eignen sich mehr für den Druck auf Zeugen und Papieren, während die nach 5 zu liegenden sich für die Verwendung mit Ölen (Anstrichfarben) empfehlen.

Wenn man *basische Bleisalze*, z. B. Bleizucker, in welchem noch 1 Äquivalent Bleioxyd, PbO, gelöst wurde, mit *neutralem* chromsaurem Kali fällt, so entsteht keine der obigen gelben Farben, sondern ein roter, sehr feuriger Niederschlag, der in der Ruhe körniger wird. Es ist dies *basisch chromsaures Bleioxyd*, $PbO, PbCrO_4$ bzw. $Pb(HO)_2, PbCrO_4$, und die Gleichung für seine Bildung ist:

$$PbO, Pb(C_2H_3O_2)_2 + K_2CrO_4 = PbO, PbCrO_4 + 2\,KC_2H_3O_2.$$

Wenn man dagegen die gleiche Lösung des basisch essigsauren Bleioxyds mit rotem chromsaurem Kali fällen wollte, so würde doch nur das dunkel zitronenfarbige, neutrale chromsaure Bleioxyd entstehen, wie folgende Gleichung zeigt:

$$PbO, Pb(C_2H_3O_2)_2 + K_2Cr_2O_7 = 2\,PbCrO_4 + 2\,KC_2H_3O_2.$$

Bringt man auf neutrales chromsaures Bleioxyd, sei es trocken oder naß oder eben erst gefällt, irgend ein ätzendes Alkali, Ammoniak, Kali, Natron, oder auch Kalkmilch, in viel Wasser angerührt, so verändert sich die gelbe Farbe rasch in eine rote, die immer tiefer wird, indem nach und nach aus dem neutralen chromsauren Bleioxyd das vorher erwähnte basisch chromsaure Bleioxyd dadurch gebildet wird, daß die Alkalien jenem neutralen Bleisalze 1 Äquivalent Chromsäure unter Bildung von neutralem chromsaurem Kali entziehen:

$$2\,PbCrO_4 + 2\,KOH = PbO, PbCrO_4 + K_2CrO_4 + H_2O.$$

Es entsteht hierbei immer eine gelbe Flüssigkeit, nämlich eine Auflösung des bei dem beschriebenen Prozesse gebildeten chromsauren Alkalis, das nun wieder zur Fällung von Bleisalzen Verwendung finden kann.

Wenn dem neutralen chromsauren Bleioxyde die Chromsäure nur teilweise entzogen wird, so daß es auch nur teilweise in die basische Verbindung übergeht, so entstehen die sogenannten

Orange Chromgelbe. Sie sind Gemenge der basischen und neutralen Bleiverbindung und nähern sich um so mehr einer hochroten Nüance, die der basischen Bleiverbindung, dem Chromrot, eigen ist, je mehr von dieser basischen Verbindung bei jener Behandlung entstehen konnte, je mehr Alkali also eingewirkt hatte. Wollte man auf letztere indirekte Bildungsweise der orangegelben Chromgelbe und auch des Chromrots die praktische Darstellung derselben gründen, so wäre die Zugutemachung der dabei immer wieder entstehenden chromsauren Alkalien eine sehr unbequeme Arbeit. Denn die letzteren sind zunächst nur in Lösung, nämlich als Flüssigkeiten von unbestimmter Beschaffenheit vorhanden, deren Trennung und Sammlung von den Niederschlägen mühsam ist. Im übrigen sind sie auch zur Fällung deshalb nicht geeignet, weil die damit erzielbaren Niederschläge von Gelben stets ungleich ausfallen. Man sucht daher die orangefarbenen Niederschläge von vornherein in den gewünschten, bestimmten Nüancen ins Rote direkt unter solchen Umständen hervorzubringen, daß in den Flüssigkeiten, aus welchen die Niederschläge hervorgehen, weder Bleisalze noch chromsaures Alkali übrig bleiben.

Dies läßt sich dadurch erreichen, daß aus den Flüssigkeiten, welche den Niederschlag hervorbringen sollen, statt neutralen chromsauren Bleioxyds oder statt basischen gleich ein Gemenge beider gefällt wird. Will man sich bloß des Bleizuckers bedienen, so ist es nötig, nicht allein das saure chromsaure Kali in neutrales Salz zu verwandeln — denn jenes würde aus der Bleizuckerlösung, wie oben angeführt, doch nur dunkles, zitronenfarbiges Chromgelb fällen — sondern es muß dem gebildeten neutralen chromsauren Kali auch noch so viel Alkali in kaustischer Form zugesetzt werden, daß aus dem Bleizucker noch ein Teil des Bleioxyds durch das Alkali gefällt wird, welches

nicht an Chromsäure gebunden ist. Derjenige Teil, der die rote Fällung hervorbringen soll, erfordert, daß er bestehe aus 1 Äquivalent $K_2CrO_4 + 2 KOH$, und derjenige Teil, der die gelbe Verbindung im Gemische geben soll, erfordert, daß er K_2CrO_4 sei. Das Kali kann in diesen Verbindungen zum Teil durch Natron oder Kalk ersetzt sein; das erstere geschieht, wenn man 1 Äquivalent $K_2Cr_2O_7$ zusammen mit 1 Äquivalent $NaOH$ = Natronhydrat auflöst, wobei ein Gemenge von $K_2CrO_4 + Na_2CrO_4$ entsteht, welche beide gleichen Wert haben; das letztere geschieht, wenn man zu $K_2CrO_4 + Na_2CrO_4$ noch 2 Äquivalente Kalkhydrat hinzufügt, welche Mischung denselben Zweck erfüllt wie $K_2CrO_4 + KOH$, und zwar als

$$K_2CrO_4 + Na_2CrO_4 + 2\,Ca(OH)_2.$$

Um die neutrale Verbindung, chromsaures Kalinatron, $K_2CrO_4 + Na_2CrO$, herzustellen, kann man auch in der wässerigen Lösung, die 1 Äquivalent saures chromsaures Kali enthält, 1 Äquivalent kohlensaures Natron kochend auflösen, wobei sich Kohlensäure entwickelt. Das Kochen muß so lange fortgesetzt werden, bis sich keine Kohlensäureblasen mehr entwickeln:

$$K_2Cr_2O_7 + Na_2CO_3 = K_2CrO_4 + Na_2CrO_4 + CO_2.$$

Dieser Prozeß erfolgt sehr langsam, da, wie es scheint, anfänglich nebenbei doppeltkohlensaures Natron erzeugt wird.

Wenn man sich das basische essigsaure Bleioxyd herstellt, so kann man damit die rote Verbindung auf eine weniger kostspielige Weise darstellen, wie schon oben erwähnt ist und wofür die Gleichung S. 181 angegeben wurde. Zur Darstellung der orangen Chromgelbe löst man alsdann in der Bleizuckerlösung eine um so größere Menge Bleiglätte, je röter das Gelbe ausfallen soll, und fällt mit chromsaurem Kalinatron, wozu auf je 1 Äquivalent angewendeten Bleizuckers auch 1 Äquivalent K_2CrO_4 oder Na_2CrO_4, oder auf 2 Äquivalente angewandten Bleizuckers 1 Äquivalent K_2CrO_4 + 1 Äquivalent Na_2CrO_4 gehören. Die Fällung erfolgt dann mit demjenigen Anteile des Bleizuckers, der nicht in die basische Verbindung übergegangen ist, nach der Gleichung:

$$K_2CrO_4 \text{ oder } Na_2CrO_4 + Pb(C_2H_3O_2)_2 = PbCrO_4$$
$$= \text{Chromgelb dunkel} + 2\,KC_2H_3O_2$$

und mit dem Teile, der in basisch essigsaures Bleioxyd übergegangen ist, nach der Gleichung:

$$K_2CrO_4 \text{ oder } NaCrO_4 + PbO, Pb(C_2H_3O_2)_2 = PbO, PbCrO_4$$
$$= \text{Chromrot} + 2\,KC_2H_3O_2,$$

wodurch also das rötliche Farbengemisch direkt erhalten wird. Es wird hierbei nicht beabsichtigt, daß das Rot kristallinisch werden soll, wie bei der Darstellung des Chromrots erwähnt werden wird; man rührt also bei der Fällung sehr gut um, gerade wie bei der Darstellung der Chromgelbe, hat übrigens keinen

Umschlag in die lederfarbige Nüance zu befürchten, welche in basischen Flüssigkeiten nicht einzutreten scheint. Diese Chromgelbe fallen um so leichter und wolliger aus, je mehr sie von der neutralen Verbindung enthalten, je mehr sie gerührt und abgewässert werden. Die hochroten Sorten, die sich dem Chromrot nähern, sind daher schwerer, aber auch sie werden durch starkes Umrühren während und nach der Fällung leichter, weil dadurch ihr Kristallinischwerden wesentlich verhindert wird.

Wenn schwefelsaures Bleioxyd (vgl. S. 104) billig zu erhalten ist, so läßt sich dasselbe mit einfach-chromsaurem Kalinatron teilweise in Chromgelb zersetzen, noch leichter in die orangefarbenen Sorten unter Anwendung eines Gemisches von neutralem chromsaurem Salz und Ätzkali oder Ätznatron zugleich, worüber unten das Nähere wegen des einzuschlagenden Verfahrens.

Von E. O. Weber sind die Gestehungskosten der Chromgelbe je nach dem angewandten Ausgangsmaterial berechnet worden. Weber nimmt an, daß 100 kg Bleiglätte 35 ℳ, 100 kg 30prozentige Essigsäure 25 ℳ und 100 kg 60prozentige Schwefelsäure 26 ℳ kosten; es stellen sich somit 100 kg Bleioxyd in der zur Chromgelbherstellung geeigneten Form folgendermaßen:

1. Bleizucker (100 kg zu 56 ℳ) . . . . 96 ℳ
2. Bleiacetat . . . . 80 „
3. Bleinitrat (100 kg zu 50 ℳ) . . . . 75 „
4. Bleinitrat (selbst hergestellt) . . . . . 64 „
5. Basisches Acetatverfahren . . . . . . 51 „
6. Basisches Chlorbleiverfahren . . . . . 40 „
7. Bleiweißverfahren . . . . 55 „

C. Spezielle Anweisungen zur Darstellung der Chromgelbe.

1. Darstellung der hell zitronengelben Chromgelbe.

Arbeitet man mit Bleizuckerlösungen oder mit Lösungen von basisch essigsaurem Bleioxyd, so benutzt man die Seite 8 u. f. beschriebene Einrichtung zur Hervorbringung von Niederschlägen. Man löst 15 kg Bleizucker und $3^1/_2$ kg saures chromsaures Kali, jedes für sich, und füllt jede Lösung in eines der Klärgefäße, mit so viel Wasser verdünnt, daß die Lösungen nicht kristallisieren. Zu der Lösung von rotem chromsaurem Kali setzt man noch 1,88 kg Schwefelsäure à 66° Baumé. Die obigen Gewichtsmengen der zur Fällung erforderlichen Substanzen entsprechen etwa den Gefäßen von solcher Größe, wie dieselbe Seite 8 u. f. bei Beschreibung der Präzipitiereinrichtung angegeben ist.

Nachdem die Flüssigkeiten ungefähr 2 bis 4 Stunden gestanden haben, um etwaige Unreinigkeiten abzusetzen, und die Präzipitierbottiche mit so viel Wasser angefüllt sind, daß die hinzuzulassenden Flüssigkeiten noch Platz haben,

schlägt man die Ablaßzapfen aus dem Abklärständchen aus und läßt nun die beiden Lösungen unter stetem Umrühren zusammenlaufen. Das Umrühren wird nachher noch 10 bis 15 Minuten fortgesetzt, je länger, desto besser, und zwar aus den früher wiederholt angegebenen Gründen.

Läßt man nun stehen, so setzt sich der Niederschlag in Zeit von einer Stunde so ab, daß man die helle Flüssigkeit vom Niederschlage, welcher in dem Präzipitierbottich eine Schicht von nur etwa 18 bis 20 cm Höhe bildet, abziehen kann. Das Abziehen muß so bald als möglich und so dicht über dem Niederschlage als tunlich erfolgen, indem man die nächsten Zapfen über dem letzteren zieht. Hierauf läßt man von neuem unter beständigem Umrühren Wasser zu dem Niederschlage laufen, der sich darin dann eben so rasch wieder absetzt, und wiederholt dieses Auswaschen und Absetzenlassen wenigstens noch drei Male.

Das zitronengelbe Chromgelb besitzt die Eigenschaft, bald nach seiner Bildung sein Volumen bedeutend zu vergrößern, d. h. aufzuquellen. Behufs Erzielung eines guten, d. h. genügend lockeren Produktes ist es notwendig, die beschriebenen Arbeiten so schnell auszuführen, daß das Aufquellen nicht bereits beim Filtrieren eintritt, sondern erst nachdem der Niederschlag auf die Bretter gebracht wurde. Dieselben werden mit einer Leiste versehen und das Chromgelb in dünner Schicht darauf ausgebreitet. Sobald es butterartige Konsistenz angenommen hat, wird es mittels eines Messingblechs in prismatische Stücke zerschnitten, die man auf schmale Kante stellt, und dann zuerst im Schatten, dann an der Sonne getrocknet. Beim Trocknen wittert aus den Farbkuchen das unvollständig ausgewaschene Kaliumchromat in Form eines kristallinischen Überzugs heraus und muß durch Abschaben entfernt werden; da diese Arbeit gesundheitsschädlich ist, so müssen die Arbeiter hierbei durch feuchte Schwämme vor dem Einatmen des Staubes geschützt werden. Die abgeschabte Masse wird mit Wasser aufgerührt, wobei sich das Chromgelb zu Boden setzt, während Kaliumchromat in Lösung geht.

Das erwähnte Aufquellen muß bei der Darstellung der schwefelgelben Chromgelbe aufgehalten werden, was dadurch erreicht wird, daß nach möglichst raschem Fällen und Auswaschen der Niederschlag in dichte Preßsäcke gefüllt und stark ausgepreßt wird, wobei die Steigerung des Druckes allmählich geschehen muß.

Soll das Chromgelb diejenige Ware werden, welche als „Chromgelb hellzitron, chemisch rein“ im Handel vorkommt, so wird es auf Filter gebracht, hierauf gepreßt und in kubische oder längliche Stücke zerschnitten, oder aber in kreisrunden Stücken ausgehoben, wenn es amerikanisches heißen soll, und dann getrocknet. Sollen geringere Sorten, „extrafein, superfein, fein-fein, fein, ordinär, Neugelb hell, Parisergelb hell“, hergestellt werden, so gibt man nach Belieben des Fabrikanten Zusätze, und zwar

in Form von Gips und Schwerspat, beide im höchst fein gemahlenen Zustande. Will man aber Farben mit der gleichen Benennung fabrizieren, die als Tapetenfarben gebraucht werden, so wird statt Gips und Schwerspat ein Zusatz von Blanc fixe gemacht.

Das Verhältnis zwischen Zusatz und eigentlicher Farbe bestimmt jeder Fabrikant nach eigenem Gutdünken, so daß die Quantität der Zusätze in weiten Grenzen variiert. Es kann in dieser Beziehung bemerkt werden, daß Neugelbe und Parisergelbe von sehr schönem Ansehen oft nur 10 bis 15 Proz. der eigentlichen reinen Farbe enthalten.

Man erhält an reiner unvermischter Farbe bei den angewendeten Gewichtsverhältnissen höchstens $12\,{}^1/_2$ Teile lufttrockener Farbe, oft auch nur 11,7 Teile, in diesem Falle also Kilo, als das Minimum.

Hat man Gelegenheit und Einrichtungen, sich des basischen essigsauren Bleioxyds zu bedienen, so verwendet man statt 15 Tle. Bleizucker nur 7,5 Tle., löst darin 4,4 Tle. gemahlene Bleiglätte auf und fällt übrigens mit derselben Lösung von saurem chromsaurem Kali und Schwefelsäure, wodurch man das gleiche Resultat und dieselbe Menge von reinem Chromgelb dieser Art erhält, wie im vorigen Falle.

Hat man für vorteilhaft gefunden, das basische Chlorblei-Bleioxyd a), $PbCl_2 + Pb(OH)_2$, herzustellen, so rührt man dieses in der Menge, wie es sich ergibt, indem man das aus 7,5 kg Bleizucker und 4,4 kg Bleiglätte hergestellte basisch essigsaure Bleioxyd mit Kochsalz fällt, in dem Wasser des Präzipitierbottichs auf, und läßt nun dieselbe Quantität aufgelösten und mit derselben Quantität Schwefelsäure versetzten sauren chromsauren Kalis unter Umrühren hinzulaufen. Das Resultat ist auch hier das gleiche, nur müssen die Regeln des heftigen Umrührens und des Auswaschens ebenso beobachtet werden.

Einfach-Chlorblei fällt man in viel Wasser verteilt, worin es sich teilweise löst. Auf welchem Wege man es aber auch erhalten haben mag, so muß man die Quantität desselben dem Gewichte nach bestimmen können, die man in Arbeit hat oder nehmen will. Man fällt dann mit einem Gemenge von chromsaurem Kalinatron und Glaubersalz zu gleichen Äquivalenten, doch so, daß ein wenig Chlorblei unzersetzt bleibt. Auf 25 Teile einfach Chlorblei (dessen Menge man auf irgend eine Weise berechnet hat, je nach der zu seiner Herstellung angewandten Menge von Bleiweiß, basischem Chlorblei usw.) verwendet man $6\,{}^1/_4$ Tle. saures chromsaures Kali, mit dem man zugleich 6 Tle. kristallisiertes kohlensaures Natron und 14 Tle. Glaubersalz aufgelöst hat.

Das mit Kochsalz und Bleiglätte dargestellte basische Chlorblei b), in viel Wasser zerrührt, wird auf 25 Gewichtsteile durch die wässerige Lösung von 5,5 Gewichtsteilen rotem, chromsaurem Kali, welcher man noch 5 Gewichtsteile Schwefelsäure zugesetzt hat, gefällt oder zersetzt. Hat man dieses basische

Chlorblei nicht im trockenen Zustande, so berechnet man seine Menge entweder aus der angewendeten Menge Bleiglätte, die man mit Kochsalz behandelt hat, wobei dann je 23 Bleiglätte 25 des basischen Chlorbleies gegeben haben, oder man bestimmt vom Teige den Wassergehalt und berechnet danach die anzuwendende Menge.

Die Zusätze, die man diesen Niederschlägen geben will und die aus Gips oder Schwerspat im sehr feingemahlenen Zustande bestehen, zerrührt man erst für sich in einem hölzernen Gefäße zu einer dünnen Milch auf. Man legt zwei Bretter über den Präzipitierstand, darauf stellt man ein feines Haar- oder Messingsieb, und schöpft nun die Milch auf das Sieb und in den Stand, in welchem inzwischen fleißig umgerührt wird, damit eine gleichförmige Verteilung erfolgt. Das Sieb wird angewendet, damit keine Klumpen der weißen Zusätze in den Niederschlag gelangen können, welche nachher sichtbar sein würden. Vor dem Mischen muß ferner der Niederschlag dick genug geworden sein, damit die Zusätze sich nicht wegen ihres verschiedenen spezifischen Gewichtes trennen, und man rührt sie auch noch gehörig um, ehe man sie auf die Filter bringt. In den letzteren erfolgt dann das Ablaufen des Wassers durch die Leinwand im allgemeinen bei allen Chromgelben ungemein rasch, daher man zu ihrem Filtrieren gewöhnlich auch mit einer Reihe von Filtriertüchern auf Rahmen auskommt.

Wenn reines, nicht durch Schmutz verunreinigtes schwefelsaures Bleioxyd zu Gebote steht, und dasselbe durch Auswaschen und Behandeln mit etwas Soda von der anhängenden Säure befreit ist, so läßt sich damit auf folgende Weise ein hell zitronenfarbiges Chromgelb herstellen:

Man verteilt eine Quantität schwefelsaures Bleioxyd in mehrere kleine Stände, welche man etwa zu $1/3$ damit anfüllt, und bringt in jede derselben ein Rührscheit. Man macht sich ferner eine Lösung von chromsaurem Kalinatron. Wenn man etwa vier solche Stände mit schwefelsaurem Bleioxyd beschickt hat, so kann man sie mit *A*, *B*, *C*, *D* bezeichnen. Man füllt nun *A* mit der Lösung von chromsaurem Kalinatron, rührt gut um, des Tages mehrere Male, und läßt nach 1 oder 2 Tagen absetzen. Das schwefelsaure Bleioxyd ist dann schon gelb und die Flüssigkeit ist heller geworden. Die letztere wird abgezapft und nach *B* gebracht, nach *A* kommt wieder frische Lösung von chromsaurem Kalinatron. In dieser Weise fährt man mit der hintereinander erfolgenden Beschickung von *A*, *B* usw. fort, so daß die Lauge in jedem Gefäße mit dem darin befindlichen schwefelsauren Bleioxyd einige Tage unter öfterem Umrühren in Berührung steht, bis die in *A* gewesene Flüssigkeit nach dem Passieren der übrigen Gefäße endlich in *D* angelangt ist. Die von *D* ablaufende Flüssigkeit kann man wegfließen lassen; sie ist gewöhnlich noch schwach gefärbt, enthält aber nur noch sehr wenig chromsaures Salz.

In Zwischenzeiten nimmt man von *A* Proben der entstandenen Farbe heraus, und ist sie im Vergleiche zu anderen befriedigend, so kommt sie zum Auswässern und Filtrieren, im anderen Falle fährt man mit derselben Behandlung weiter fort, bis die Farbe befriedigend ausgefallen ist. Man entleert nun das Gefäß *A*, beschickt dasselbe aufs neue mit schwefelsaurem Bleioxyd, und behandelt nun *B* wie *A*, *C* wie *B*, *D* wie *C* und *A* wie *D*. *A* wird so der letzte Stand in der Reihe, von der man dann die ausgenutzte Flüssigkeit wegfließen läßt. Im übrigen wird auf diese leicht verständliche Weise mit dem beschriebenen Verfahren wie vorhin fortgefahren. Letzteres hat nur den Zweck, das schwefelsaure Bleioxyd so oft und so lange mit der Lösung von neutralem chromsaurem Kali in Berührung zu bringen, als sich noch chromsaures Bleioxyd bildet, und zugleich die Lösung des ersteren so oft mit frischen Mengen von schwefelsaurem Bleioxyd, als in ihr noch chromsaures Alkali vorhanden ist. Gewöhnlich geht doch von letzterem immer ein geringer Teil verloren, und das schwefelsaure Bleioxyd wird auch nicht vollständig zersetzt, so daß das erzeugte Gelb ungefähr die Bestandteile des schwefelgelben Chromgelbs bekommt und auch dessen Nüance annimmt, aber nie so leicht und voluminös wird.

2. Darstellung der dunkel zitronenfarbigen Chromgelbe.

Die allgemeinen Bedingungen, unter welchen diese Farben entstehen, sind oben angeführt.

Aus Bleizucker stellt man die dunkelste Sorte her, indem man die Fällung auf dieselbe Weise wie die der hell zitronen- oder schwefelgelben Sorten und in denselben Vorrichtungen vornimmt. Man löst einerseits 15 kg Bleizucker in Wasser und bringt die Lösung in das eine Klärständchen auf dem Präzipitierstand, unter Zusatz von so viel Wasser, etwa 90 kg, daß sie beim Erkalten nicht kristallisiert. Andererseits löst man 4,5 bis 4,75 kg rotes chromsaures Kali für sich ebenso und bringt es in das andere Klärständchen. Nachdem die Flüssigkeiten erkaltet sind, und sich dabei unter Absetzung etwaiger mechanisch beigemengter Unreinigkeiten geklärt haben, öffnet man zu gleicher Zeit die Zapfen an beiden Klärgefäßen und läßt unter beständigem Umrühren in den Präzipitierstand, der beinahe mit Wasser voll ist, die Flüssigkeiten zusammenlaufen. Ist dies geschehen, so rührt man noch einige Zeit um, worauf man, wie bei den hell zitronengelben Sorten, mit dem Absetzen und Auswaschen weiter verfährt, ebenso auch mit den Zusätzen, wenn solche gegeben werden sollen. Man vergesse hierbei nicht, was wegen des Umrührens bei der Fällung der Chromgelbe angeführt ist. Je länger man umrührt, desto heller fallen auch hier die Chromgelbe aus, und zwar noch heller, wenn man noch weniger chromsaures Kali anwendet, also noch mehr Bleizucker im Überschuß läßt.

Es folgen nun hier die Verhältnisse für immer hellere zitronenfarbige Sorten, welche sich nach und nach den schwefelgelben nähern. Der Bleizucker und das chromsaure Kali wird immer jedes für sich gelöst und geklärt, die Schwefelsäure aber immer vorher dem chromsauren Kali in dem Klärstand zugefügt.

Verhältnisse	Bleizucker	Rotes chromsaures Kali	Schwefelsäure von 66° Baumé
1	15	4,00	0,45
2	15	3,75	0,66
3	15	3,25	1,11
4	15	3,00	1,40

Stets bleibt hierbei nach der Fällung ein kleiner Überschuß von Bleizucker, welcher der Nüance wegen aufgeopfert werden muß. Will man noch andere Zwischenstufen, z. B. zwischen 1 und 2 darstellen, so nimmt man das Mittel aus beiden, welches sich ergibt durch Addition der Mengen 1 und 2 und Halbierung der Summe. Der Überschuß an Bleizucker braucht dabei um so weniger zu betragen, je mehr Schwefelsäure angewendet wird.

Bedient man sich des basisch essigsauren Bleioxyds, so verwendet man, um eine Lösung desselben zu erhalten, die das gleiche Resultat gibt, 7,5 kg Bleizucker, in dessen wässeriger Lösung man 4,4 kg Bleiglätte gelöst hat, und fällt dann übrigens mit denselben Mengen von rotem chromsaurem Kali allein, oder mit Schwefelsäure versetzt, wie eben angegeben ist, unter Beobachtung übrigens ganz desselben Verfahrens beim Fällen, Auswaschen usw.

Auch wenn man sich des basischen Chlorbleies a) $PbCl_2 + (PbOH)_2$ bedient, welches man erst selbst aus dem basisch essigsauren Bleioxyd durch Fällen mit Kochsalz hergestellt hat, um essigsaures Natron als Nebenprodukt zu gewinnen, so verfährt man auf gleiche Weise, nur mit dem Unterschiede, daß man dieses basische Chlorblei erst mit dem Wasser in dem Präzipitierstand aufrührt, ehe man die Lösung des sauren chromsauren Kalis oder die äquivalenten Gemische mit Schwefelsäure unter Umrühren hinzulaufen läßt, worauf übrigens die weitere Behandlung in allem dieselbe ist. Zu dem Niederschlage von $7^1/_2$ kg Bleizucker, in welchem 4,4 kg Bleiglätte gelöst worden sind, vermittelst Kochsalz erhalten, gehören auch dieselben Quantitäten von saurem chromsaurem Kali oder von demselben und Schwefelsäure, und das Resultat ist bei dieser indirekten Fällung dasselbe, als hätte man das basisch essigsaure Bleioxyd direkt mit dem chromsaurem Kali gefällt.

Wenn man zur Darstellung derselben Sorte von Chromgelb sich des Einfach-Chlorbleies $PbCl_2$ bedienen will, so muß man, um es im richtigen Verhältnisse mit Sicherheit zur Fällung verwenden zu können, dasselbe zuvor entweder direkt trocken wägen, oder dessen Menge in dem Falle

wenigstens annäherungsweise nach dem Gehalte an Blei bestimmen, wenn es erst aus einer anderen Verbindung, z. B. durch Behandlung von Bleiweiß mit Salzsäure hergestellt wird.

Um die dunkel zitronenfarbige Nüance des Chromgelbs darzustellen, löst man nun auf je $12^1/_2$ Gewichtsteile Chlorblei oder $12^1/_2$ kg für Gefäße angeführter Größe $6^1/_4$ kg saures chromsaures Kali und 6 kg kristallisierter Soda auf (siehe chromsaures Kalinatron), und bringt die Lösung in das Klärungsgefäß über den Präzipitierstand, in welchem man das Chlorblei mit dem Wasser gut aufrührt. Wenn sich die Lösung geklärt und abgekühlt hat, läßt man sie unter stetem Umrühren in den Präzipitierstand laufen, und bewegt noch einige Zeit, etwa $^3/_4$ Stunden, worauf man absetzen läßt und dann zur Auswässerung schreitet.

Wenn die helleren Sorten zwischen Dunkelzitronen- und Schwefelgelb entstehen sollen, nimmt man das Mittel aus den Verhältnissen für das schwefelgelbe Chromgelb; für eine Sorte, die halb aus letzterem und halb aus der dunkeln Sorte besteht und eine zwischenliegende Nüance erhält, nimmt man daher auf $12^1/_2$ kg Chlorblei:

	Saures chromsaures Kali	Soda	Glaubersalz
a)	3,25	3,00	7,00
b) +	6,50	6,00	—
	9,75 : 2	9,00 : 2	7,00 : 2
=	4,875	4,50	3,50

d. h. also 4,875 kg saures chromsaures Kali, 4,50 kg Soda und 3,50 kg Glaubersalz.

Wenn man die Quantitäten *a* *y* mal, die Quantitäten *b* *z* mal setzt, die entsprechenden Produkte addiert und dann jede Summe mit $y + z$ dividiert, so hat man alle möglichen Proportionen für die drei zur Auflösung anzuwendenden Sätze, welche den Niederschlag stets so bewirken, daß der Nüance wegen ein wenig Chlorblei unzersetzt in der Flüssigkeit bleibt.

Aus dem basischen Chlorblei b) $PbCl_2 + 3\,(PbOH)_2$ läßt sich das dunkle zitronenfarbige Chromgelb nicht direkt herstellen; die Fällung kann aber indirekt bewirkt werden, indem man dem basischen Chlorblei zuvor so viel Salzsäure oder Essigsäure in dem Präzipitierstand zusetzt, daß aus jener Verbindung im ersten Falle das basische Chlorblei a) $2\,[PbCl_2 + Pb(OH)_2]$, im letzten Falle das basische Chlorblei a) und basisch essigsaures Bleioxyd $= [PbCl_2 + Pb(OH)_2] + Pb(OH)_2,\ Pb(C_2H_3O_2)_2$ entsteht. In beiden Fällen kann man dann mit saurem chromsaurem Kali fällen, ohne es in chromsaures Kalinatron zu verwandeln, wie oben bei einer jeden dieser Verbindungen für sich angegeben ist. Es ist also nur nötig, die Gewichtsmengen der anzuwendenden Essigsäure und Salzsäure zu bestimmen, ferner das basische Chlorblei entweder

trocken zu wägen, oder, falls es in anderer Form benutzt werden soll, das Gewicht desselben auf die trockene Verbindung zu berechnen.

$12\frac{1}{2}$ kg basisches Chlorblei b) erfordern dann einen Zusatz von Essigsäure oder Essig in der Stärke, daß darin 3,1 kg Essigsäurehydrat enthalten sind. Hätte man z. B. einen reinen Essig zur Disposition, der 5 Proz. Essigsäurehydrat enthält, so würde man davon nötig haben

$$\frac{100 \times 3{,}1}{5} = 62\,\text{kg},$$

und es ist zu bemerken, daß hier ein Überschuß von Essigsäure nicht schadet, weil das saure chromsaure Kali auch das einfach-essigsaure Salz zersetzt, wenn sich etwas davon gebildet hat.

Dagegen ist ein Zusatz von Salzsäure im Überschuß zu vermeiden und auch solche nicht anzuwenden, die Schwefelsäure enthält. Die gewöhnliche käufliche Salzsäure zeigt 21 bis 22° vom Baumé schen Aräometer, und hält dann etwa 36 Proz. HCl oder wasserfreie Salzsäure. $12\frac{1}{2}$ kg des basischen Chlorbleies, von dem die Rede hier ist, erfordern einen Zusatz von 2 kg HCl oder wasserfreier Salzsäure, welche also in

$$\frac{100 \times 2}{36{,}4} = 5{,}49\,\text{kg}$$

der 22grädigen Salzsäure enthalten sind. Einige Kilogramm Essig kann man noch zufügen, damit kein basischeres Salz entsteht, da ein Überschuß von dieser Säure, der nach der Fällung bleibt, keinen Einfluß hat.

Die Fällung geschieht unter denselben Umständen und auf dieselbe Art, wie bei den übrigen für Chromgelbe direkt angewendeten Bleiverbindungen mit einer Lösung von 7 kg rotem chromsaurem Kali, wobei noch etwas Bleiverbindung unzersetzt bleibt. Will man mit diesem basischen Chlorblei auch die zwischen Schwefelgelb und Dunkelzitron liegenden Chromgelbnüancen herstellen, so kann man in der Weise verfahren, daß man nach oben gegebener Vorschrift einen Satz des schwefelgelben Chromgelbs macht, dann einen Satz des dunkel zitronengelben, nach einer der beiden oben angegebenen Vorschriften, und daß man dann die ausgewaschenen Niederschläge noch naß in einem Stande in solchen Verhältnissen mischt, bis die gewünschten Nüancen erreicht sind. Oder man wendet die arithmetischen Mittel der Materialien an, welche zur Darstellung der beiden Nüancen genommen werden müssen, z. B.:

	Rotes chromsaures Kali	Schwefelsäure	Essigsäure von 5 Proz.
a) für die schwefelgelbe Nüance . . .	3,75	2,50	—
b) für die dunkel zitronenfarbige Nüance	7,00	—	62
	10,75	2,50	62

Man verwendet also $\frac{62}{2} = 31$ Essigsäure à 5 Proz. auf $12\,{}^1/_2$ kg der Bleiverbindung $PbCl_2 + 3\,Pb(OH)_2$, ferner zur Fällung $\frac{10{,}75}{2} = 5{,}37$ kg rotes chromsaures Kali, dessen Lösung $\frac{2{,}50}{2} = 1{,}25$ kg Schwefelsäure im Klärgefäß zugefügt werden.

Wenn man auf gleiche Weise das arithmetische Mittel aus $2\,a + b$ berechnet und anwendet, so erhält man eine mehr helle Nüance, und umgekehrt eine dunklere, wenn man das Mittel aus $2\,b + a$ anwendet usw.

Bei der Verwendung von Bleinitrat als Ausgangsmaterial muß wohl berücksichtigt werden, daß die dabei freiwerdende Salpetersäure von bedeutendem Einfluß auf die Farbe und Beschaffenheit der Produkte ist. Salpetersäure besitzt vor allem die Neigung, das Aufquellen der Chromgelbe außerordentlich zu begünstigen; besonders das Gelb von der Zusammensetzung $PbCrO_4 + PbSO_4$ wird in eine voluminöse, fast schwammige Masse verwandelt. Von vielen werden Produkte dieser Art infolge ihrer Leichtigkeit sehr geschätzt. Die besten Resultate bezüglich der Aufquellung werden erhalten, wenn die über dem gefällten Chromgelb stehende Flüssigkeit einen Salpetersäuregehalt von 1,5 Proz. besitzt. Je weniger freie Salpetersäure nach der Fällung zugegen ist, desto geringer ist die Quellung. Bei den auf S. 181 angegebenen Vorschriften zeigt es sich daher, daß durch Ersatz von Bleiacetat durch äquivalente Menge von Bleinitrat die Vorschrift 1 eine sehr voluminöse, die Vorschrift 5 dagegen eine sehr dichte Farbe ergibt.

Ein sehr vorteilhaftes Ausgangsmaterial ist das Vitriolbleierz (Anglesit, $PbSO_4$). Dasselbe wird gemahlen und in Salpetersäure unter Erwärmen gelöst, wobei sich Bleinitrat bildet. Auf 100 Tle. Bleierz verwendet man 90 bis 100 Tle. Salpetersäure von 39^0 Bé und 100 bis 200 Tle. Wasser. Als Nebenprodukte erhält man Schwefel und Salpeter, aus 100 Tln. 80 prozentigen Bleierzes etwa 10 Tle. des ersteren und 30 Tle. des letzteren.

Auch das Bleiweiß (basisch kohlensaures Bleioxyd) läßt sich in einfacher Weise in Chromgelb umwandeln, jedoch nur auf indirektem Wege, da sonst Produkte von nur geringem Wert entstehen. Man führt zu dem Zweck einen Teil des Bleiweißes in Bleinitrat oder Bleiacetat über; die durch das saure Fällungsmittel in Freiheit gesetzte Säure löst dann neue Mengen von Bleiweiß auf. Als Regel ist zu beachten, daß mindestens so viel Salpetersäure zu dem aufgeschlämmten Bleiweiß hinzugefügt werde, daß alles Alkali des Chromats gesättigt wird; entsprechend der Gleichung

$$K_2Cr_2O_7 + 2\,HNO_3 = 2\,CrO_3 + 2\,KNO_3 + H_2O$$

hat man 70 Proz. vom Gewicht des angewandten Bichromates Salpetersäure von 40° Bé nötig. Als Vorschriften mögen folgende gelten:

1. 100 Tle. Bleiweiß;
   12 „ Salpetersäure von 36° Bé;
   13 „ Bichromat;
   10 „ Tonerdesulfat.
2. 100 Tle. Bleiweiß;
   44 „ Salpetersäure von 40° Bé;
   24 „ Bichromat;
   20 „ Tonerdesulfat.

Das Gelb ist bei weitem feuriger, aber auch teurer als 1. Die Deckkraft ist bei beiden fast die gleiche.

3. Darstellung der orangefarbigen Chromgelbe.

Es ist sehr unvorteilhaft, sich hierbei des Bleizuckers zu bedienen, da in diesem Falle sehr viel Essigsäure verloren geht. Will man aber Bleizucker anwenden, und soll die Fällung auf einmal geschehen, so muß die Lösung des sauren chromsauren Kalis nicht nur zuvor in neutrales chromsaures Kalinatron verwandelt sein, sondern sie muß noch freies Alkali, und zwar um so mehr davon enthalten, je mehr ins Rote der Niederschlag gehen soll. Arbeitet man mit Ätzlaugen, Kali- oder Natronlaugen, die man selbst bereitet, so hat man zu berücksichtigen, daß ihr Gehalt an trockenem Alkali nicht immer der gleiche ist, sondern verschieden sein kann. Setzt man der Lösung von saurem chromsaurem Kali eine gewisse Menge solcher Ätzlauge zu, so läßt sich nicht immer berechnen, ob die Lösung nun den Bleizucker vollständig fällt, und ob der Niederschlag die rechte Farbe erhält. Wird er zu dunkel und ist chromsaures Kali im Überschuß vorhanden, so muß noch Bleizuckerlösung zugefügt werden, um den Überschuß zu fällen. Ist der Niederschlag andererseits zu hellgelb, so muß man noch Ätzlauge hinzufügen; aber die Flüssigkeit nimmt dann dadurch, daß dem Bleioxyd ein Teil der Chromsäure entzogen wird, wieder eine gelbe Farbe an und gibt nun mit Bleizucker einen weiteren Niederschlag. Durch abwechselnden Zusatz von Ätzlauge zu den Niederschlägen, bis die Farbe rötlich genug ist, und dann wieder von Bleizuckerlösung, bis das gebildete chromsaure Alkali gefällt ist, erhält man endlich die gewünschte Nüance. Die überstehende Flüssigkeit soll weder gelb sein, noch auch bedeutenden Überschuß an Bleizucker enthalten.

Hat man Ätznatron- oder Ätzkalilaugen stets von bestimmter Stärke (nach Bauméschen Aräometergraden), so kann man sich die für das angewendete Quantum sauren chromsauren Kalis bei der vorgedachten Fällung nötig gewesenen Mengen der Ätzlauge nach Maßen oder Gewichten notieren, ebenfalls die zur Fällung nötig gewesene Menge Bleizucker, um diese bestimmten Mengen-

verhältnisse bei späteren Fällungen von vornherein anzuwenden. Soll nun eine Fällung ausgeführt werden, so bringt man die Lösung des sauren chromsauren Kalis sogleich nach der Klärung in den Präzipitierstand, fügt dann die Auflösung des Bleizuckers sowie die Ätzlauge hinzu, und erhält hierdurch sogleich die erwünschte Farbe, die nach einigen Stunden sich nicht weiter verdunkelt.

Hat man Gelegenheit, festes Ätznatron zu verwenden, so ist die Arbeit eine viel bequemere und sicherere, besonders da der Natrongehalt immer angegeben und bekannt ist, der gewöhnlich 62 bis 70 Proz. an Natron beträgt. Wenn man nun 1 Tl. saures chromsaures Kali mit 0,618 Tln. reinen Natrons, nach dem Prozentgehalte des anzuwendenden käuflichen Ätznatrons berechnet, in Wasser auflöst, so gibt dies mit dem Bleizucker und zwar mit genau 5 Tln. den roten Niederschlag. Um also 30 kg Bleizucker zu fällen, braucht man eine Lösung von 6 Tln. roten chromsauren Kalis und so viel Ätznatron, daß darin 3,708 kg reinen Natrons enthalten sind; von käuflichem 70prozentigem Ätznatron sind daher $\frac{3,708 \times 100}{70} = 5,297$ kg erforderlich. Soll aber zugleich dunkel zitronengelbes Chromgelb mit gefällt werden, so müssen für dasselbe auf je 1 Tl. saures chromsaures Kali angewendet werden 0,207 Tle. Natron, und um 30 kg Bleizucker damit zu fällen, sind nötig 12 kg saures chromsaures Kali, mit welchem zugleich so viel Ätznatron gelöst worden ist, daß es $12 \times 0,207 = 2,484$, oder rund 2,5 kg reines Natron enthält; von 70prozentigem Ätznatron müßten also $\frac{2,5 \times 100}{70} = 3,57$ kg angewendet werden. Die bei den vorerwähnten beiden Fällungen anzuwendenden Gewichtsverhältnisse der Substanzen betragen also:

a)	30 kg Bleizucker.	6 kg rotes chromsaures Kali.	3,7 kg Natron.
b)	30 „ „	12 „ „ „ „	3,57 „ „

Da nun alle orangegelben Sorten nur Gemenge der Produkte beider Fällungen sind, und um so mehr von dem aus *a* resultierenden Niederschlage enthalten, je röter sie sind, so kann man sich leicht ein Sortiment aus *a* und *b* machen, und wenn eine Nüance zwischen zwei anderen liegt, berechnen, wie sie hergestellt werden muß.

Soll das Gemisch aus *a* und *b* bestehen, so addiert man die Materialien, die zu *a* und *b* gehören, und dividiert mit 2. So hat man dann $\frac{60}{2} = 30$ kg Bleizucker mit $\frac{18}{2} = 9$ kg rotem chromsaurem Kali zu fällen, mit dem $\frac{7,27}{2} = 3,635$ kg Natron als Ätznatron gelöst sind.

Das Verhältnis $\frac{2a+b}{3}$ gibt eine viel rötere, $\frac{2b+a}{3}$ eine viel gelbere Sorte. $\frac{2a+b}{3}$ erfordert $\frac{90}{3} = 30$ kg Bleizucker, $\frac{24}{3} = 8$ kg rotes chromsaures Kali und $\frac{10,97}{3} = 3,66$ kg Natron, $\frac{2b+a}{3}$ erfordert dagegen $\frac{90}{3} = 30$ kg Bleizucker, $\frac{30}{3} = 10$ kg rotes chromsaures Kali und $\frac{10,84}{3} = 3,61$ kg Natron usw.

Die Fällung dieser Niederschläge kann in weniger Wasser erfolgen und daher in obigen Präzipitierständen die doppelte Menge Bleizucker angewendet werden; aber starkes Umrühren und gutes Abwässern macht die Niederschläge ebenfalls leicht. Zusätze von Gips und Schwerspat werden diesen Niederschlägen in derselben Weise gegeben, wie den anderen früher angeführten Chromgelbsorten.

Von der Darstellung der Ätzlaugen wurde an anderer Stelle (S. 155) das Nähere ausgeführt.

Viel vorteilhafter ist das Verfahren, diese Chromgelbe aus dem basisch essigsauren Bleioxyde, $PbO, Pb(C_2H_3O_2)_2$, oder einem Gemenge davon mit Bleizucker herzustellen, und zur Fällung dieses in Lösung gebrachten Gemenges chromsaures Kalinatron anzuwenden. Denn $PbO, Pb(C_2H_3O_2)_2$ gibt mit K_2CrO_4 den roten Niederschlag, und Bleizucker den dunkel zitronenfarbigen, so daß man die Nüance ganz in der Gewalt hat. Ebenso gibt aber ein Gemenge von neutralem chromsaurem Kalinatron und saurem chromsaurem Kali mit jener basisch essigsauren Bleioxydlösung eine Mischung des roten und gelben Niederschlages, weil ersteres Chromsalz $PbO, PbCrO_4$, letzteres aber $PbCrO_4$ fällt, vgl. S. 180 und 182. Daß der letztere Weg vorteilhafter ist, wurde schon oben angedeutet, auch S. 172 bereits die Darstellung der basischen Bleisalze erläutert.

Vorausgesetzt, man habe dieses basische Bleisalz dargestellt, also in der Lösung von 15 kg Bleizucker noch 8,8 kg gemahlene Bleiglätte durch Kochen im kupfernen Kessel oder mit einströmendem Wasserdampf aufgelöst, so kommt es nun darauf an, welche Farbe man erzeugen will. Hellrot würde die Farbe ausfallen, wenn man mit neutralem chromsaurem Kalinatron fällte, und dazu wären für die angewendeten 15 Tle. Bleizucker und 8,8 Tle. Bleiglätte nötig 6 Tle. saures chromsaures Kali, in welchem man in der Siedhitze 5,75 Tle. kristallisierte Soda aufgelöst hat, um chromsaures Natronkali zu bilden. Dunkel zitronenfarbig würde dagegen der Niederschlag ausfallen, wenn man auf obige 15 Tle. Bleizucker und 8,8 Tle. Glätte 12 Tle. rotes chromsaures Kali in Lösung für sich anwendete.

Man hat nun wieder alle Daten, um die Nüancen zu bestimmen oder das Gemenge aus beiden Nüancen herzustellen. Man verwendet daher bei gleichbleibender Lösung von 15 kg Bleizucker und 8,8 kg Silberglätte zur Fällung:

	Rotes chromsaures Kali	Kristallisierte Soda
a) für die rote Nüance . . .	6 kg	5,75 kg
b) für die gelbe Nüance . .	12 kg	—

Ein Gemenge beider Niederschläge entsteht also, wenn man anwendet $\frac{18}{2} = 9$ kg rotes chromsaures Kali und $\frac{5,75}{2} = 2,88$ kg kristallisierte Soda, und man kann die Menge des einen oder anderen Niederschlages vermehren, wenn man *a* oder *b* mehrere Male nimmt, wodurch die eine oder andere Nüance überwiegend wird. Die Berechnung erfolgt wie in vorhergegangenen Berechnungen dieser Art.

Wenn man das basisch essigsaure Bleioxyd erst mit Kochsalz fällt, mithin zunächst das basische Chlorblei *a*) darstellt, so wird dieser weiße in Wasser in dem Präzipitierstand zerteilte Niederschlag mit denselben Lösungen von chromsaurem Kali und Soda behandelt, und gibt dann die entsprechenden Farben. Bei der Fällung ist hier nur fleißiges Umrühren und öfteres Auswaschen zu beobachten.

Das basische Chlorblei, $PbCl_2 + 3\,Pb(OH)_2$, gibt durch Zusammenbringen mit saurem chromsaurem Kali, jedoch nicht im Überschuß, nur die rote Farbe. Um damit zugleich die gelbe Farbe hervorzubringen, ist es erforderlich, eine Säure zuzusetzen, am zweckmäßigsten Essigsäure oder Salzsäure. Setzt man 1 Äquivalent Essigsäurehydrat hinzu, so entsteht durch deren Einwirkung auf das basische Chlorblei:

$$PbCl_2 + Pb(HO)_2 + PbO,\ Pb(C_2H_3O_2)_2,$$

und dieses Gemisch gibt mit saurem chromsaurem Kali $2\,K_2Cr_2O_7$:

$$PbCrO_4 + 2\,KCl + 2\,KC_2H_3O_2,$$

also das zitronengelbe Chromgelb.

Setzt man auf 1 Äquivalent des basischen Bleioxyd-Chlorbleies *b*) 1 Äquivalent Salzsäure HCl hinzu, so entsteht aus jenem: $2\,[PbCl_2 + Pb(OH)_2]$, also dieselbe Verbindung, welche erhalten wird, wenn man das basisch essigsaure Bleioxyd mit Kochsalz fällt. Sie ist alsdann auf dieselbe Weise zu behandeln, und dies ist auch der wohlfeilste Weg, die in Rede stehenden Chromgelbe darzustellen.

Wenn man 38 Tle. des eben erwähnten basischen Chlorbleies *b*) mit 5,6 Tln. wasserfreier Salzsäure versetzt, die in 15,4 Tln. 22grädiger Salzsäure enthalten sind, so fällen 24 Tle. gelöstes rotes chromsaures Kali die gelbe Ver-

bindung, während dagegen ohne Zusatz von Salzsäure 12 Tle. des roten chromsauren Kalis die rote Verbindung fällen. Man hat also wieder die Daten, um beliebige Gemenge von Niederschlägen beider Art zu erzeugen, wobei dann nur die Quantitäten der anzuwendenden Salzsäure und des chromsauren Kalis wechseln.

Aus den Quantitäten für 38 kg des basischen Chlorbleies an nötigem

	rotem chromsaurem Kali	Salzsäure wasserfrei
a) für die rote Farbe	12	—
b) für die gelbe Farbe	24	5,6

lassen sich nun arithmetische Mittel von $xa + yb$ nehmen und daraus die nötigen Quantitäten von saurem chromsaurem Kali und Salzsäure für die abweichenden, speziellen Fälle berechnen.

Das basische Chlorblei wird behufs der Fällung mit Wasser in den Präzipitierstand eingerührt, die Salzsäure nachgegeben und dann die Lösung des roten chromsauren Kalis aus dem Klärstand hinzugelassen, der Niederschlag übrigens wie bei anderen Chromgelben gut umgerührt und mit Wasser ausgewaschen, sonst weiter filtriert und gepreßt, wie bei den hellen schwefelgelben Sorten und anderen Chromgelben angeführt ist.

Von dem eigentlichen Chromrot wird besonders die Rede sein.

Die dunkel zitronenfarbigen Chromgelbe in reinem Zustande sind $PbCrO_4$ und enthalten nach Maßgabe dieser Formel in 100 Tln.:

68,2 Bleioxyd,
31,8 Chromsäure.

Die schwefelgelben Chromgelbe entsprechen im reinen Zustande der Formel $PbCrO_4 + PbSO_4$ und enthalten demgemäß in 100 Tln.:

70,9 Bleioxyd,
16,5 Chromsäure,
12,6 Schwefelsäure.

Die zwischenliegenden Nüancen sind Gemenge beider, in sehr verschiedenen, absichtlich dargestellten Verhältnissen.

Die roten reinen Chromgelbe dagegen sind $PbO, PbCrO_4$ und enthalten nach Maßgabe dieser Formel in 100 Tln.:

81,1 Bleioxyd,
18,9 Chromsäure.

Alle orangeroten Chromgelbe sind Gemenge der dunkel zitronengelben mit diesen, ebenfalls in verschiedenen Proportionen.

Jede der Chromgelbsorten außer den eigentlichen Chromroten, deren Pulver jedoch auch um so gelber wird, als man es feiner zerrieben hat, und

die ihre Schönheit durch Vermischen einbüßen würde, kommt im Handel mit weißen Zusätzen gemengt vor, von denen die Chromgelbe eine unglaubliche Menge vertragen, ohne daß diese Beimischungen durch das Ansehen bemerklich oder abschätzbar sind. Man benutzt die schon genannten Zusätze von Gips und Schwerspat als billigste Materialien, denn teurere weiße Zusätze geben kein besseres Resultat. Die mit den genannten Materialien vermischten Chromgelbe werden dann aber auch unter anderen, besonderen und verschiedenen Namen, z. B. Neugelb, Parisergelb usw., billiger verkauft. Farben, die nur 10 Proz. chromsaures Bleioxyd enthalten, geben mit Blau doch noch sehr kräftige grüne Farben. Sie werden durch den Gips leichter als durch Schwerspat, sind aber dann in Öl schwieriger anzuwenden.

Bei dieser Farbe ist es mehr als bei jeder anderen notwendig, sich von ihrer Güte oder dem eigentlichen Gehalte an reinem Chromgelb zu unterrichten, da dasselbe an und für sich ziemlich teuer und der Gehalt nach dem Äußeren der Farbe schwer zu beurteilen ist. Man kann nun die Prüfung auf zweierlei Weise vornehmen, einmal wie beim Bleiweiß, indem man die Deckkraft untersucht; oder auf chemischem Wege, mittels dessen man den Chromsäuregehalt bestimmt und dadurch ein genaueres Resultat erhält. Aber das letztere Verfahren ist für den Geschäftsmann meistens zu zeitraubend und umständlich, um trotz seiner größeren Bestimmtheit und Zuverlässigkeit auf häufige Anwendung in der Praxis rechnen zu dürfen. Ich werde jedoch beide Prüfungsmethoden beschreiben.

4. Untersuchung der Chromgelbe durch Vergleich der Deckkraft.

Man kann zwar auf gleich große abgehobelte Brettchen ein gleich großes Quantum der Farbe aufstreichen, allein dies gibt bei der guten Deckkraft derselben noch kein sicheres Resultat. Wenn man aber zur Untersuchung der hell und dunkel zitronenfarbenen Sorten, welche noch ein reines Grün geben, das nicht ins Olivenfarbene oder Bronzegrüne zieht, sich von einer reinen Sorte Normalgemische macht, mit 10, 20, 30, 40, 60, 80 Proz. Schwerspat zerrieben, und sie im Vorrat hält, so kann man sie und die Probe gegen ein gleich großes Quantum Blau zu Grün probieren, und aus dieser Probe läßt sich der Gehalt ziemlich genau ermitteln, auch ist dabei von wenig Einfluß, von welcher Art der Zusatz im Gelb ist. Gesetzt, man hätte ein helles Chromgelb zu untersuchen, das als reines Chromgelb verkauft worden ist, also nur soviel schwefelsaures Bleioxyd enthalten darf, als zur Erzeugung der Farbe nötig ist, so nimmt man davon etwa 1 g und reibt sie mit 0,3 g Pariserblau ab, von welchem man sich zu diesem Behufe stets eine Sorte vorrätig hält. Dann macht man es zur Gegenprobe ebenso mit wirklich reinem Chromgelb und mit den Sorten, die 10 bis 20 Proz. Schwerspat enthalten. Man vergleicht nun,

ob die Nüance Grün des Gemisches, welches das zu bestimmende Chromgelb enthält, mit dem Grün von einer der Gegenproben übereinstimmt. Fiele die Nüance des ersterwähnten Gemisches gelblicher aus, so würde das Chromgelb noch besser sein, als dasjenige der damit verglichenen Gegenprobe; fiele sie bläulicher aus, so würde das Chromgelb schlechter sein, denn es enthielte weniger Gelb. Man würde im letzteren Falle noch Quantitäten von je 0,1 g des fraglichen Chromgelbes hinzuwägen müssen, um dieselbe gelbgrüne Nüance zu erhalten wie die Gegenprobe. Wäre noch einmal soviel davon nötig gewesen, so würde man daraus schließen müssen, daß es nur die Hälfte soviel Gelb enthielte; dies ist leicht einzusehen und zu berechnen.

Für eine dunklere Nüance hat man ebenso zu verfahren, indem man mit einer ähnlichen reinen Sorte und den Gemischen davon vergleicht.

Bei den orangefarbenen Sorten kann man die Mischung mit Blau nicht mit demselben Vorteile gebrauchen. Hier vergleicht man die Anstriche einer Originalprobe und ihrer Mischungen mit Schwerspat mit der zu prüfenden Sorte direkt bloß nach der Deckkraft.

5. Chemische Prüfung der Chromgelbe.

Diese kann für Geschäftsleute nicht aus einer vollständigen Analyse bestehen, zu deren Ausführung selbst ein Chemiker geübt sein muß. Man kann sich vielmehr darauf beschränken, entweder die Menge der in der Farbe vorhandenen, an Bleioxyd gebundenen Chromsäure, oder diejenige der Zusätze zu bestimmen, um daraus im ersten Falle direkt, im letzteren indirekt den Gehalt der Farbe an reinem Chromgelb durch einfache Rechnung zu finden.

Will man nach der erstangeführten Untersuchungsmethode die Chromsäure und damit also zugleich die in der Farbe vorhandene Menge des neutralen chromsauren Bleioxyds direkt bestimmen, so übergießt man z. B. 5 g des zu untersuchenden Chromgelbs mit dem zwei- bis dreifachen Gewichte verdünnter Schwefelsäure, setzt etwas Weingeist hinzu und digeriert in gelinder Wärme, bis die gelbe Farbe des Chromgelbs sich in reines Weiß verwandelt und die Flüssigkeit eine grüne Färbung angenommen hat. Man filtriert sie nun auf einem Filter nach einiger Verdünnung von dem weißen Rückstande rein ab, wäscht den letzteren gut aus und vereinigt das hierbei ablaufende Waschwasser mit dem ersten Filtrate. Die so gewonnene Flüssigkeit enthält nun die sämtliche Chromsäure des Chromgelbs in Form von Chromoxyd aufgelöst, welches durch die Reduktion der durch Schwefelsäure freigemachten Chromsäure mittels des zugesetzten Alkohols entstanden ist. Um nunmehr dieses Chromoxyd zu fällen und in eine zur Wägung geeignete reine Form zu bringen, verfährt man folgendermaßen. Man versetzt die Flüssigkeit mit so viel Ammoniak, daß sie stark danach riecht, verdunstet sie erst in einem Becherglase, dann in einem

Porzellantiegel zur Trockne, und glüht schließlich den Rückstand, bis derselbe keine weißen Dämpfe mehr entwickelt. Man weicht dann den Rückstand mit konzentrierter reiner Salzsäure auf, spült ihn in ein Becherglas, digeriert damit in der Wärme, wäscht ihn einige Male mit Wasser aus, welches sich leicht dekantieren läßt, weil das unlöslich zurückbleibende Chromoxyd sehr schwer ist und sich schnell und scharf absetzt, bringt es zuletzt auf ein gewogenes Filter, trocknet bei etwa 100 Grad und bestimmt das Gewicht des erhaltenen Chromoxyds. 1 Tl. des so erhaltenen Chromoxyds entspricht nun so viel Chromsäure, wie in 4,1 Tln. des neutralen chromsauren Bleioxyds enthalten ist. Hat man z. B. aus 5 g des zur Prüfung verwendeten Chromgelbs 0,75 g Chromoxyd erhalten, so entsprechen diese $0,75 \times 4,1 = 3,075$ g neutralen chromsauren Bleioxyds, oder, prozentisch ausgedrückt: das Chromgelb enthält

$$\frac{3,075 \times 100}{5} = 61,5 \text{ Proz.}$$

neutrales chromsaures Bleioxyd. Die übrigen Bestandteile sind dann schwefelsaures Bleioxyd oder Zusatz, welches erstere nur in hell zitronengelben Sorten Chromgelb der Nüance wegen durch die Darstellungsweise mit hineinkommt und dann nicht als Zusatz betrachtet werden kann. Bei den dunkel zitronenfarbigen und orangefarbigen Sorten ist das schwefelsaure Bleioxyd als Bestandteil aus der Bereitung nicht vorhanden. Ergibt eine andere Sorte Chromgelb dem Gewichte nach nur eine halb so große Menge Chromgelb, so erhält es selbstverständlich auch nur eine halb so große Quantität chromsaures Bleioxyd. Die obige Untersuchungsmethode gestattet daher durch direkte Bestimmung des Gehalts der Chromgelbe an neutralem chromsaurem Bleioxyd schon einen unmittelbaren und ziemlich genauen Wertvergleich jener Farben in bezug auf diesen Hauptbestandteil.

Kommt es darauf an, die Zusätze des Chromgelbs — Gips und Schwerspat — zu bestimmen, so kann dies dadurch geschehen, daß man 5 g desselben einige Zeit mit konzentrierter Salzsäure digeriert, bis die gelbe Farbe des Chromgelbs verschwunden ist. Man läßt die Flüssigkeit im Becherglase abklären, gießt sie dann rein ab, und wiederholt dies noch einmal, worauf man ebenso einige Male Wasser darauf bringt und abgießt, welches man den salzsauren Lösungen zufügt. Den in Wasser verteilten Rückstand im Becherglase läßt man nun 24 Stunden mit 5 g kohlensaurem Ammoniak stehen, wobei man mehrere Male aufrührt. Man gießt dann die helle Flüssigkeit in ein Becherglas ab und wäscht einige Male durch Dekantieren aus. Übergießt man den Rückstand nun mit Salzsäure, so löst dieselbe, wenn die Farbe Gips enthielt, den aus letzterem mit kohlensaurem Ammoniak gebildeten kohlensauren Kalk vollständig auf, während etwa vorhandener Schwerspat ungelöst zurückbleibt (vgl. S. 97), der nun auf einem gewogenen Filter abfiltriert, gewaschen, getrocknet und gewogen werden kann.

Die erste Auflösung von der Behandlung des Chromgelbs mit Salzsäure setzt bei ihrer Verdünnung mit den Waschwässern schwefelsaures Bleioxyd ab, welches man, wenn man will, ebenfalls quantitativ bestimmen kann, indem man die Flüssigkeit von dem abgesetzten Niederschlage abgießt, den letzteren auf ein gewogenes Filter bringt, auswäscht, trocknet und dann wägt. Die davon abgegossene klare Flüssigkeit und das Waschwasser sammelt man und vereinigt sie mit der salzsauren Lösung, welche nach der obigen Behandlung des Rückstandes mit kohlensaurem Ammoniak, dann mit Salzsäure erhalten ist. Man dampft diese vereinigten Flüssigkeiten, welche zur Prüfung auf Gips dienen sollen, in einem Becherglase zu einem kleineren Volumen ein, versetzt sie hierauf mit Schwefelsäure und dann mit Weingeist, wodurch ein Niederschlag von Gips entsteht, der also nun, wenn die zur Prüfung verwendete Farbe überhaupt Gips enthielt, durch die angegebene Behandlung aufs neue gebildet ist. Dieser Niederschlag wird auf einem gewogenen Filter gesammelt, einige Male mit alkoholhaltigem Wasser ausgewaschen, auf dem Filter vollständig getrocknet und gewogen. Aus seinem nach Abzug der Filtertara ermittelten Gewichte berechnet man nun den Gipsgehalt des Chromgelbs nach Prozenten. Die Summe der so gefundenen Prozente von schwefelsaurem Bleioxyd, Gips und Schwerspat ergibt dann, von 100 abgezogen, in der Differenz den prozentischen Gehalt des Chromgelbs an neutralem chromsaurem Bleioxyd indirekt.

Der Wert der dunkel zitronenfarbenen, lederfarbenen und hell zitronenfarbenen Chromgelbe steht genau beziehungsweise für dieselben Nüancen im Verhältnisse zum Gehalte an chromsaurem Bleioxyd, der, wie oben angeführt, gefunden werden kann. Schwieriger ist es, den Wert der orangefarbigen oder rotgelben Chromgelbe zu bestimmen, weil dieselben aus einem Gemenge der basischen und neutralen chromsauren Bleioxydverbindungen bestehen. Man kann zwar ihren Chromsäuregehalt wie vorhin bestimmen, aber man kann dann nicht wissen, wieviel von dieser Chromsäure der gelben und wieviel der roten Verbindung angehört. Es ist jedoch auf einem anderen Wege möglich, dies zu ermitteln. Die anzuwendende Bestimmungsmethode beruht darauf, daß durch Digestion der Farbe mit Ammoniakflüssigkeit dem neutralen chromsauren Bleioxyd die Hälfte seiner Chromsäure unter Bildung von basisch chromsaurem Bleioxyd entzogen wird, während auf letzteres, sowie auf das in der Farbe ursprünglich vorhandene basisch chromsaure Bleioxyd das Ätzammoniak nicht einwirkt. Digeriert man demgemäß z. B. 5 g eines solchen Gelbes in gelinder Wärme mit kaustischem Ammoniak, dekantiert die erhaltene gelbe Flüssigkeit von der bleibenden roten Farbe, wäscht letztere durch Dekantieren aus, vereinigt das Waschwasser mit der ammoniakalischen Flüssigkeit, verdampft letztere erst im Becherglase, dann im gewogenen Tiegel zur Trockne und glüht ihn, so bleibt als Rückstand eine gewisse Menge Chromoxyd *A*.

Verfährt man nun mit der bei obiger Behandlung mit Ammoniak zurückbleibenden roten Farbe, um darin die Chromsäure zu bestimmen, wie vorhin bei den Chromgelben, so erhält man noch eine zweite Quantität Chromoxyd B. Jedenfalls ist A kleiner als B. Zweimal A entspricht der Menge des Chromoxyds, die von dem vorhanden gewesenen neutralen chromsauren Bleioxyd herrührt, und welche in Grammen ausgedrückt mit 4,1 multipliziert das Gewicht des letzteren in 5 g des Gelbes angeben. Das Gewicht $A + B - 2 \times A$ ist das Gewicht an Chromoxyd, welches der Chromsäure entspricht, die als basisches, rotes, chromsaures Bleioxyd vorhanden war. Dieses Gewicht, mit 6,9 multipliziert, gibt dasjenige des basisch chromsauren Bleioxyds, das in 5 g der Farbe enthalten war, woraus man also den Prozentgehalt an beiden chromsauren Bleioxydverbindungen, mithin auch an Farbe und Zusatz berechnen kann. Die Zusätze können bei den vorliegenden Farben in gleicher Weise wie vorhin bei den anderen Chromgelben ermittelt werden. Einfachere Methoden für diese Untersuchungen gibt es nicht, und genauere Analysen müßten durch Chemiker vorgenommen werden.

Alle Chromgelbe ohne Ausnahme können als Öl- und Wasserfarben gebraucht werden und sind überaus deckend, wie dies schon daraus hervorgeht, daß sie eine große Menge von Zusätzen vertragen. In Öl trocknen sie leicht, und man braucht von dem letzteren ebensoviel wie bei den Bleiweißen, um sie zu einem dicken Teige abzureiben. Bleichenden Einflüssen widerstehen sie, aber sie werden durch schwefelwasserstoffhaltige Dämpfe wie Bleiweiß angegriffen und geschwärzt. Auf frischem Kalk oder in demselben können sie nicht gebraucht werden, ohne ihre Farbe in Rot zu ändern, weil der Kalk ebenso zersetzend auf die chromsauren Bleioxydverbindungen einwirkt wie ein Alkali. Für eine solche Anwendung ist das später zu erwähnende Zinkgelb geeigneter.

d) Neapelgelbe. Antimongelb.

Auch mit der Antimonsäure gibt das Bleioxyd eine Verbindung, die eine gelbe Farbe hat, welche jedoch je nach der Bereitungsweise verschieden nüanciert ausfällt. Sie ist zwar nicht von der Reinheit und Schönheit des chromsauren Bleioxyds, wird aber doch häufig ihrer Solidität wegen angewendet. Sie hat die vorzügliche Eigenschaft, daß sie selbst Glühhitze aushält und daher auch als Porzellanfarbe angewendet werden kann.

Die Farbe oder Verbindung, deren Zusammensetzung variiert, entsteht auf mehrfache Art, und darauf beruhen auch die Darstellungsmethoden. Wenn man antimonsaures Kali oder Natron mit salpetersaurem Bleioxyd im Überschuß kocht, so bleibt ein weißer Niederschlag von antimonsaurem Bleioxyd. Wenn derselbe von den anhängenden Salzen durch Auswaschen befreit und nachher geglüht wird, so entsteht eine gelbe Farbe, welche die wasserfreie reine Bleiverbindung ist.

Da das Antimon sowohl als das Blei durch Glühen an der Luft oxydiert wird und ersteres in Gegenwart von Basen in Antimonsäure übergeht, so entsteht die in Rede stehende Verbindung auch bei längerem Rösten von Antimonbleilegierungen, z. B. von Buchdruckerletternmetall; ferner beim Glühen von Oxyden des Bleies mit den übrigen Sauerstoffverbindungen des Antimons unter Luftzutritt. In jedem dieser Fälle entsteht eine mehr oder minder schöne gelbe Farbe, welche den einen oder anderen Bestandteil im Überschuß enthalten kann, namentlich Bleioxyd. Zieht man das letztere aus vermittelst sehr verdünnter Salzsäure, so erscheint nachher die gelbe Farbe reiner und satter.

Unter den älteren Vorschriften seien die von Merimé angegeben. Es werden angewendet:

1. Bleiasche 3, Antimonoxyd 1;
2. Mennige 2, Antimonoxyd 3, Zinkoxyd 1;
3. Blei 24, Antimon 16, saures weinsaures Kali 1, Kochsalz 1;
4. Blei $16^1/_3$, Antimon $10^1/_3$, saures weinsaures Kali 1;
5. Blei $10^2/_3$, Antimon $5^2/_3$, saures weinsaures Kali 1;
6. Blei $5^1/_2$, Antimon 2, saures weinsaures Kali 1.

Die hier angeführten Mengen Blei und Antimon werden entweder zusammengeschmolzen, granuliert und dann geröstet, oder man pulvert bloß das Antimon, röstet es und mengt es mit Bleiasche von der angegebenen Menge Blei, oder besser, man ersetzt das metallische Blei geradezu durch Mennige, mischt sie mit dem pulverisierten Antimon und weinsauren Kali und röstet im kleinen auf eisernen Platten, besser aber in tönernen Muffeln gelinde, wobei nach und nach eine bleibende gelbe Färbung der Masse eintritt, deren Schönheit teils vom Mischungsverhältnisse der Ingredienzien, teils von der Temperatur beim Glühen abhängt.

Wenn man in einem Windofen in einem guten hessischen Tiegel 12 Tle. fein pulverisiertes reines Bleiweiß mit 3 Tln. antimonsaurem Kali und 1 Tl. Salmiak eine Stunde lang glüht, so erhält man gleichfalls ein schönes Neapelgelb. Der Salmiak wird der Vorschrift nach nur zugesetzt, um durch dessen Verdampfung zu verhüten, daß die Hitze über einen gewissen Punkt steige, allein es ist ganz wahrscheinlich, daß sich hier neben dem Neapelgelb auch Kasselergelb bildet, welche beide zusammen in diesem Produkte die gelbe Farbe ausmachen.

Wenn die Legierungen von Blei und Antimon, wovon diejenige aus 1 Tl. Blei und 1 Tl. Antimon am besten ist und sich leicht pulverisieren läßt, mit $1^1/_2$ Tln. Salpeter, 3 Tln. Kochsalz, alles in ein feines Pulver verwandelt, gemischt und in einem Tiegel geglüht werden, so erhält man gleichfalls Farben von verschiedener Schönheit. Der Salpeterzusatz dient dazu, um die Oxydation der beiden Metalle zu bewerkstelligen. Der Kochsalzzusatz hat den Zweck, das

Zusammenbacken derselben zu verhindern und gleichwohl als Schmelzmittel zu dienen. Nach dem Pulverisieren wird die Farbe ausgewässert, um die Salze zu entfernen.

Nach **Brunner** erhält man die schönste Farbe, welche allerdings teuer zu stehen kommt, wenn man 1 Tl. **Brechweinstein** mit 2 Tln. **salpetersaurem Bleioxyd**, beide in ein sehr feines Pulver verwandelt, wohl vermischt und zu dem Gemische noch 4 Tle. Kochsalz mengt, dann das Gemenge in einem hessischen Tiegel zwei Stunden lang glüht, wobei die Hitze nicht höher steigen soll, als daß die Masse fließt. Man stößt dieselbe nach dem Erkalten aus dem Tiegel und wäscht das Salz aus ihr weg. Die Farbe muß nachher mit Wasser fein gemahlen werden. Die angegebene Hitze darf nicht überschritten werden, weil sonst die Masse sehr schwer zu zerreiben wäre. Bei geringerer Hitze fällt die Farbe mehr orangegelb, bei größerer mehr zitronengelb aus, die gesuchte Nüance läßt sich zwar nicht jederzeit erzielen, aber die Farben sind stets brauchbar.

Bei diesem Verfahren wird die Weinsäure im Brechweinstein durch die Salpetersäure des salpetersauren Bleioxyds zersetzt und durch sie auch das Antimonoxyd in Antimonsäure verwandelt, welche sich mit dem Bleioxyd zu antimonsaurem Bleioxyd verbindet. Der Brechweinstein wird von **Brunner** gewählt, um reine Antimonsäure in die Verbindung zu bringen, da das gewöhnliche Antimon Eisen, Arsen usw. enthält, deren Entfernung schwierig ist.

Auf welche Weise auch das Gelb hergestellt worden sein mag, so muß es doch stets in Wasser abgerieben und wohl ausgewaschen werden. Nachträglich kann dann noch die Ausziehung mit sehr verdünnter Salzsäure erfolgen, um die Farbe durch Entziehung eines Bleioxydüberschusses tiefer und intensiver zu machen.

Die Neapelgelbe bilden sehr beständige und sehr gut deckende Farben, sind jedoch empfindlich gegen Schwefelwasserstoffgas. Sie lösen sich in keiner Säure, obwohl Salpetersäure die Farbe zerstört und einen Teil des Bleioxyds löst. Salzsäure zerstört die Farbe gleichfalls ganz unter Bildung von Chlorblei und Chlorantimon, $SbCl_5$, ohne daß dabei wie bei einigen anderen Gelben, welche Chromsäure enthalten, eine gefärbte Flüssigkeit entsteht.

Die Anwendung der Neapelgelbe ist eine ziemlich vielseitige, so in der Öl-, Glas- und Porzellanmalerei. Sie werden hauptsächlich für chamoisgelbe und goldähnliche Töne bevorzugt und bieten vor dem Ocker und Operment den Vorzug, daß sie hellere, mildere und vollere Nüancen liefern. Nächst den Ockern sind die **Neapelgelbe die dauerhaftesten gelben Farben**, nur werden sie mit der Zeit dunkler. Die Intensität der Neapelgelbe ist viermal geringer als die der Chromgelbe; in trockenem Zustande sind sie viel blasser als im Leim- oder Ölanstrich. Zum Vermischen mit anderen Farben eignen sich

die Neapelgelbe sehr gut, nur dürfen eisenhaltige Farben nicht angewendet werden. Dem Schüttgelb oder Chromgelb zugesetzt, verleihen die Neapelgelbe denselben größere Dauerhaftigkeit und Farbenglanz.

Das Antimongelb bietet in bezug auf die Zusammensetzung große Ähnlichkeit mit den Neapelgelben; es enthält außer dem Bleioxyd und Bleiantimoniat noch gewisse Mengen Wismutoxyd. Seine Beständigkeit ist jedoch merkwürdigerweise nur gering.

e) Jodgelb. Jodblei, PbJ_2.

Jodgelb wird hergestellt, indem man 10 Tle. Bleinitrat in 200 Tln. Wasser löst, die heiße Lösung mit einer Lösung von 10 Tln. Jodkalium in 200 Tln. Wasser vermischt und rasch abkühlt, wobei sich sehr kleine Kristalle von Bleijodid ausscheiden. Wird das reine Jodblei bei Luftabschluß geschmolzen und die Schmelze gepulvert, so wird die Farbe bedeutend schöner; die Tiegel müssen hierbei mit glühenden Kohlen gänzlich bedeckt werden, um den Sauerstoff abzuhalten.

Als Ölfarbe ist Jodblei nicht anwendbar, weil es vom Licht allmählich zersetzt wird und sich weder mit Zinnober noch mit Operment mischen läßt, indem eine Schwärzung eintritt. Dagegen eignet es sich seiner goldgelben Farbe wegen als Ersatz für Goldbronze und wird für diesen Zweck in folgender Weise dargestellt. Man nimmt gleiche Teile von Jodkalium und Bleiacetat, mischt sie, bringt auf ein Filter und übergießt mit etwa 20 Tln. siedenden Wassers. Im Filtrat scheiden sich bald goldglänzende Schuppen aus, während auf dem Filter ein glanzloses, hellgelbes Pulver zurückbleibt. Will man die Kristalle dunkler haben, so setzt man dem Salzgemisch etwas Jod hinzu.

B. Gelbe Barytfarben.

Barytgelb. Steinbühlergelb. Chromsaurer Baryt, $BaCrO_4$.

Der chromsaure Baryt, im Handel unter dem Namen Steinbühlergelb, jedoch selten als Malerfarbe vorkommend und angewendet (mehr für künstliche Blumen u. dgl.), ist von sehr blasser schwefelgelber Farbe und allerdings an der Luft außerordentlich beständig, übrigens aber von geringem Werte. Man erhält den chromsauren Baryt durch kochendheißes Fällen von Barytsalzen, am zweckmäßigsten und billigsten von Chlorbaryum mit neutralem chromsaurem Kali oder Kalinatron, und Auswaschen des entstandenen Niederschlages, welcher sich ziemlich rasch absetzt und nach dem Trocknen von selbst leicht in ein zartes, blaßgelbes Pulver zerfällt. Diese ohnehin sehr helle Farbe wird nicht mit weißen Zusätzen vermischt oder verfälscht.

Seine hauptsächlichste Anwendung findet der chromsaure Baryt gegenwärtig zur Bereitung der Streichzündhölzchenmasse, worin er als Zusatz ganz oder teilweise das saure chromsaure Kali vertritt.

Versetzt man das Steinbühlergelb mit verdünnter oder konzentrierter Salzsäure, der etwas Weingeist zugefügt ist, so löst sich das Gelb nach und nach unter grüner Färbung der Flüssigkeit auf, und die Auflösung wird durch Schwefelsäure weiß gefärbt. Der Niederschlag ist schwefelsaurer Baryt. Wäre der chromsaure Baryt bleihaltig, d. h. mit chromsaurem Bleioxyd etwa in der Absicht gemengt, ihm eine schönere Farbe zu erteilen, so würde die mit Ammoniak neutralisierte und filtrierte Auflösung in Salzsäure mit Schwefelammonium oder Schwefelwasserstoffgas einen braunen, alsbald schwarz werdenden Niederschlag von Schwefelblei, PbS, geben. Ist das Steinbühlergelb einem Permanentgrün oder Guygnetsgrün zugesetzt, so läßt es sich ebenso daraus durch Salzsäure auslösen.

C. Gelbe Kalkfarben.

Kalkchromgelb. Gelbin. Chromsaurer Kalk.

Obwohl an Schönheit den Bleichromgelben nachstehend, bietet diese Farbe den Vorteil der Billigkeit und großer Beständigkeit. Wie das Barytgelb ist Kalkchromgelb gegen Schwefelwasserstoff unempfindlich. Man stellt die Farbe dar, indem man berechnete Mengen von Bichromat oder neutralem Chromat mit Chlorcalcium kochendheiß vermischt. Der chromsaure Kalk besitzt ein viel geringeres Gewicht als Bleichromat, so daß er zum Vermischen mit dem letzteren benutzt wird, um es leichter und heller zu machen.

Anstatt Chlorcalcium werden mitunter Strontiumsalze angewendet.

D. Gelbe Zinkfarben.

1. Zinkgelbe. Gelbe Ultramarine (Doppelsalze von basisch chromsaurem Zinkoxyd mit anderen chromsauren Salzen).

Wird irgend eine neutrale oder basische Zinkoxydlösung mit einer Lösung von neutralem chromsaurem Kali kochend versetzt, so bildet sich ein schön gelber Niederschlag, welcher ZnO, $ZnCrO_4$ zu sein scheint. Dabei wird die Flüssigkeit sauer, und es bildet sich nebenbei saures chromsaures Kali, das nun keinen weiteren Niederschlag mehr hervorbringt. Versetzt man eine Lösung von saurem chromsaurem Kali mit Kalilauge in größerer Menge und fällt dann mit dieser Flüssigkeit ein basisches oder neutrales Zinksalz, so entsteht anscheinend ebenfalls ein gelber Niederschlag, aber nach dem Abfiltrieren und Waschen erscheint er beinahe weiß und besteht bloß aus Zinkoxydhydrat, weil, solange freies Alkali vorhanden ist, dieses dem Zinkoxyd die Chromsäure entzieht. Wenn man diesem

Zinkoxydhydrat nun vor oder nach dem Abfiltrieren eine Lösung von saurem chromsaurem Kali hinzufügt, und zwar im Überschuß, so verwandelt es sich bald in ein schönes Gelb, es wird zugleich schwerer und wollig dabei. In einen pomeranzengelben Niederschlag verwandelt sich bei längerem Stehen auch der mit einer kalten Lösung von neutralem chromsaurem Kali in kaltem Zinkvitriol entstehende erst flockige Niederschlag, und dieser letztere ist ein Doppelsalz, aus

$$K_2CrO_4 + 3[ZnO, ZnCrO_4]$$

bestehend, daher es sich immer etwas in kaltem Wasser löst und dasselbe gelb färbt, indem dieses wie ein Alkali wirkt, saures chromsaures Kali entzieht und wenig gefärbtes, noch basischeres Zinkoxyd zurückläßt. Die Bereitung der Zinkgelbe nach den angegebenen Methoden ist aber eine kostspielige und mit dem nachteiligen Nebenumstande verbunden, daß die Flüssigkeiten über den Niederschlägen, welche chromsaures Salz enthalten, schwierig zu verwenden sind.

Seitdem das Zinkoxyd im großen dargestellt wird und im Handel als Zinkweiß sehr rein bezogen werden kann, ist die Darstellung des Zinkgelbes sehr erleichtert. Kocht man nämlich Zinkweiß mit saurem chromsaurem Kali, so färbt es sich nach und nach schön gelb, aber die Farbe wird hierbei körnig und schwer zerreiblich, nach dem Zerreiben wenig intensiv, weil die Bildung der Körner die Einwirkung des chromsauren Kalis hindert und daher freies Zinkweiß in sie eingeschlossen bleibt. Kocht man aber das Zinkweiß erst mit 1 Äquivalent Natron oder etwas mehr, auf 4 Tle. mit $3^1/_2$ Tln. Ätznatron als Na_2O berechnet, längere Zeit, wobei sich 1 Tl. löst, so nimmt nun das Zinkweiß, wenn man saures chromsaures Kali zufügt, so daß ein Überschuß vorhanden ist, eine prächtige, intensiv gelbe Farbe an und bildet dann eines der schönsten Zinkgelbe, die man überhaupt darstellen kann. Wenn man eine Mischung von 1 Äquivalent Zinkweiß = 40,2 Gew.-Tln., mit 1 Äquivalent Natron = 31,2 Gew.-Tln., nach dem Kochen mit 1 Äquivalent Zinkvitriol = 143,2 Gew.-Tln. versetzt, wodurch das angewendete Ätznatron neutralisiert wird:

$$Zn(ONa)_2 + ZnSO_4 = 2ZnO + Na_2SO_4,$$

so verhält sich das Gemenge und der Niederschlag gegen saures chromsaures Kali ebenso, wie vorher angegeben ist. Es bildet sich eine ebenso schöne Farbe, aber es ist dazu ein geringerer Zusatz von saurem chromsaurem Kali erforderlich, und es entsteht dabei weniger neutrales chromsaures Kali. Die gelben Flüssigkeiten lassen sich wieder statt des sauren chromsauren Kalis verwenden, wenn man ihnen eine Säure in dem Maße zusetzt, daß wieder saures chromsaures Kali entsteht.

Das so erhaltene Zinkgelb scheint eine Verbindung von chromsaurem Zinkoxyd mit chromsaurem Kali zu sein. Chromsaures Natron ist hierfür un-

verwendbar. Die Farbe löst sich in Salzsäure und färbt das Wasser stets zitronengelb, indem sie an letzteres wahrscheinlich beständig chromsaures Kali abgibt und dabei zugleich das blassere basische chromsaure Zinkoxyd zurückläßt. Jedes so dargestellte Zinkgelb muß jedoch jedenfalls gut ausgewaschen werden, weil sonst saures chromsaures Kali hartnäckig anhängt und ihm einen Stich ins Orange mitteilt.

Es kommt ein Zinkgelb, auch gelber Ultramarin genannt, im Handel vor, das eine sehr schöne helle Zitronenfarbe hat und den schwefelfarbigen Chromgelben ähnlich ist. Dasselbe teilt reinem Wasser, wie alle chromsauren Zinkgelbe, eine schwach gelbe Farbe mit und löst sich in Salzsäure vollständig unter Ausscheidung von Chromsäure, die dem Wasser eine rote Farbe erteilt, welche bei Zusatz von Alkohol bald ins Grüne übergeht. Schwefelsäure fällt aus der salzsauren Lösung eine große Menge schwefelsauren Kalkes. Das in Rede stehende Zinkgelb ist daher im wesentlichen ein Gemenge von basisch chromsaurem Zinkoxyd mit chromsaurem Kalk, wogegen die ersterwähnten Zinkgelbe chromsaures Kali enthalten. Zugleich ist dem letztgedachten Zinkgelb etwas kohlensaurer Kalk beigemengt, infolgedessen die zur Auflösung benutzte Salzsäure auch einiges Aufbrausen verursacht.

Verschiedene helle Nüancen von dem letzteren Zinkgelb erhält man dadurch, daß man Zinkoxyd, in Form von Zinkweiß, mit eisenfreier Salzsäure kocht, was mit Dampf in hölzernen Gefäßen geschehen kann, oder in kupfernen, wobei die Salzsäure nach und nach zuzusetzen ist, bis sich das Zinkweiß beinahe aufgelöst hat. Dieser Lösung von Chlorzink, welche basisch ist, fügt man nun eisenfreies Chlorcalcium in größeren Quantitäten hinzu, das Zwei- bis Vierfache des in Verarbeitung genommenen Zinkweißes, und fällt dann mit neutralem chromsaurem Kali oder chromsaurem Kalinatron, bis der Niederschlag eine schön gelbe Farbe angenommen hat, oder die Flüssigkeit beginnt von gebildetem saurem chromsaurem Kali eine rötliche Farbe anzunehmen, worauf man den Niederschlag absetzen läßt, ihn auswäscht, filtriert und trocknet.

Das Chlorcalcium ist ein sehr billiges Produkt oder Nebenprodukt chemischer Fabriken. Man kann es jedoch auch sehr billig zu diesem Behufe sich selbst darstellen, indem man in der käuflichen Salzsäure so viel Kalk oder Kreide auflöst, als sich lösen will, wobei aber stets ein Überschuß der letzteren Materialien vorhanden sein muß. Bei Anwendung von Kreide erfolgt die Auflösung unter lebhafter Entwickelung von Kohlensäure und entsprechendem Aufschäumen der Flüssigkeit, so daß ein allmählicher Zusatz der Kreide geboten ist. Bei ruhigem Stehen klärt sich hierauf die Flüssigkeit bald und bildet so eine mehr oder weniger konzentrierte Lösung von Chlorcalcium, die als solche direkt angewendet werden kann.

Auf eine andere billigere Weise kommt man zu demselben Zwecke, wenn man eine wie oben erhaltene Lösung von Chlorzink mit einer Lösung von 1 Äquivalent zweifach-chromsaurem Kali, in der man etwas über 1 Äquivalent Kalkhydrat der feinsten weißesten Sorte aufgeschlämmt und zerrührt hat, gerade so fällt wie mit chromsaurem Kalinatron. Die Niederschläge werden, wenn der Kalk rein war, ebenso schön und in allen Fällen um so mehr zitronenfarben und heller, je mehr Chlorcalcium zugleich angewendet wurde. Man hat es in der Hand, auf diese Art Niederschläge von dunkel bis zum hellsten Zitronengelb herzustellen.

Fällt man dagegen schwefelsaures (wenn auch eisenfreies) Zinkoxyd mit dem Gemisch aus chromsaurem Kali und Kalkhydrat oder chromsaurem Kalikalk, so erhält man ganz andere Niederschläge, welche beinahe orangegelb ausfallen, wenn sie getrocknet sind, und sich überhaupt nicht empfehlen.

Auch aus einem Gemenge von Chlorzink und Chlorbaryum fällt neutrales chromsaures Kali oder Kalinatron oder chromsaurer Kalikalk sehr schöne hell zitronenfarbige Zinkgelbe, die alle viel intensiver sind als chromsaurer Baryt allein.

Die Zinkgelbe unterscheidet man von den Chromgelben leicht dadurch, daß sie sich, wie schon erwähnt, immer etwas in Wasser lösen, und daß sie, wenn nicht etwa schwefelsaurer Baryt darin enthalten ist, ganz in Salzsäure löslich sind. Mit Schwefelammonium übergossen, schwärzen sie sich nicht, wie die Chromgelbe oder die anderen gelben Bleifarben. Daß die gelbe Farbe der salzsauren Lösung des Zinkgelbs von Chromsäure, nicht etwa von einer organischen gelben Verbindung herrührt, erkennt man daraus, daß sie nach Zusatz von Alkohol bald die grüne Farbe der Chromoxydsalze annimmt und die gelbe Farbe verschwindet.

In der Deckkraft stehen die Zinkgelbe den Chromgelben bedeutend nach, besitzen aber den Vorteil größerer Beständigkeit und Ungiftigkeit. Sie lassen sich mit allen Farben gut mischen; das meiste Zinkgelb wird auch im Gemisch mit Pariserblau zu Zinkgrün verarbeitet.

2. Pikrinsaures Tonerde-Zinkoxyd.

Eine überaus schöne, alle anderen Zinkgelbe übertreffende gelbe Farbe erhält man dadurch, daß man zu Zinkweiß erst wenig konzentrierte Natronlauge fügt und es damit tüchtig zerrührt, dann etwa 12 bis 15 Proz. Pikrinsäure mit ziemlich viel Wasser und hernach einen Überschuß von Alaun, um das freie Natron zu neutralisieren. Die Masse, die man nun auswäscht, hat eine alle Chromgelbe und andere Zinkgelbe an Intensität und Schönheit übertreffende gelbe Farbe angenommen und behält sie auch beim Trocknen bei. Die trockene Farbe hat aber ebenfalls die Eigenschaft, Wasser gelb zu färben, und scheint

aus pikrinsaurem Zinkoxyd und Tonerde zu bestehen. Auch sie läßt sich mit Blau mischen, gibt aber die schönsten Nüancen von Grün nur dann, wenn das Gelb hervorsticht, oder bei den gelblichgrünen Sorten. Es hat außerdem eine sehr große Deckkraft als Wasserfarbe, als Ölfarbe ist es mehr durchscheinend.

E. Gelbe Cadmiumfarben.

1. Cadmiumchromgelb.

Wird Cadmiumvitriol mit gelbem Kaliumchromat gefällt, so bildet sich ein prachtvoll hochgelber Niederschlag von Cadmiumchromat, $Cd\,Cr\,O_4$, der an Schönheit dem Chromgelb nicht nachsteht, aber bedeutend beständiger ist. Infolge ihres Preises eignet sich die Farbe jedoch nur für Künstlerzwecke.

2. Cadmiumgelb. Schwefelcadmium, $Cd\,S$.

Das Cadmiumgelb, auch Jaune brillant genannt, besteht aus Schwefelcadmium. Es ist eine schöne, pomeranzengelbe, sehr beständige Farbe, die zwar viele Vorzüge darbietet, aber leider teuer ist, da das Cadmium selten vorkommt und deshalb einen hohen Preis hat. Sie kann auf mehrfache Weise hergestellt werden und ist um so reiner und tiefer gelb, je weniger Zink das gewöhnliche im Handel vorkommende zinkhaltige Cadmium noch enthält. Um das Cadmiumgelb darzustellen, zerschlägt man die kleinen Cadmiumbarren in kleinere Stücke und löst sie in gläsernen, Porzellan- oder Holzgefäßen in verdünnter Schwefelsäure auf, welche Auflösung unter Wasserstoffgasentwickelung rasch erfolgt. Man kann nun entweder die gewonnene Lösung erst in einer Porzellanschale eindampfen und das schwefelsaure Cadmiumoxyd kristallisieren lassen, um es hierauf zur Darstellung des Cadmiumgelbs zu verwenden; oder man kann jene Auflösung unmittelbar in Benutzung nehmen, wenn man nur dafür Sorge trägt, daß sie nicht zu sauer ist. Am zweckmäßigsten läßt man die Auflösung mit einem kleinen Überschuß oder einigen Stücken Cadmium nach der Sättigung der Schwefelsäure noch einige Tage stehen, wodurch fremde Metalle gefällt werden und die Lösung sich auch völlig von mechanischen Unreinigkeiten klärt, so daß sie davon rein abgegossen werden kann.

Diese gesättigte und neutrale Lösung von schwefelsaurem Cadmiumoxyd wird nun mit viel Wasser verdünnt, worauf man eine frisch bereitete und klare Lösung von Schwefelnatrium so lange hinzufügt, als neue Mengen davon noch einen weiteren gelben Niederschlag hervorbringen. Den Niederschlag läßt man dann absetzen, wässert ihn einige Male aus, filtriert ihn, preßt und trocknet darauf. Die so gewonnene Farbe ist nun eine Verbindung von Cadmium und Schwefel, zugleich aber auch, wenn das Cadmium zinkhaltig war, von Zink und Schwefel, welches sich als weiße Farbe einmischt und in diesem Falle die

gelbe Farbe heller macht. Die reine Farbe oder das Schwefelcadmium besteht in 100 Tln. aus 77,71 Cadmium und 22,29 Schwefel. Auch auf trockenem Wege läßt sich Cadmiumgelb herstellen, und dieser Weg wird für die Darstellung dunklerer Sorten eingeschlagen. In diesem Falle fällt man aus der schwefelsauren Cadmiumoxydlösung erst das Cadmiumoxyd durch kohlensaures Natron und wäscht es mit Wasser aus. Man zerreibt es nach dem Trocknen zu Pulver und mengt es mit der Hälfte seines Gewichts an gepulvertem Schwefel. Dieses Gemenge trägt man nach und nach in einen zum Glühen erhitzten hessischen Tiegel und glüht die Masse gut durch. Nach dem Erkalten wird sie zerrieben. Ist die Masse nicht hinreichend feurig geworden, so kann man sie noch einmal mit etwas Schwefel mischen und das Glühen wiederholen.

Die Farbe schwärzt sich nicht wie andere gelbe, namentlich die Bleifarben, durch Schwefelwasserstoffgas. Sie läßt sich mit Ultramarin mischen und als Öl-, Wasser- und Kalkfarbe gebrauchen. Sie hat eine starke Deckkraft. In konzentrierter Salzsäure löst sie sich vollkommen unter Entwickelung von Schwefelwasserstoffgas auf, so daß etwaige in der Farbe enthaltene Zusätze, welche in Salzsäure unlöslich sind, hierbei zurückbleiben. Seines schon oben erwähnten teueren Preises wegen wird das Cadmiumgelb fast nur für feine Ölmalereien zu Kunstarbeiten benutzt.

F. Gelbe Eisenoxydfarben.

1. Marsgelbe. Gemische von Eisenoxyd mit anderen Metalloxyden.

Zu den gelben Eisenoxydfarben gehören alle im Mineralreich vorkommenden gelben Ocker, und es scheint kein Bedürfnis vorhanden, sie künstlich darzustellen. Es gelangen jedoch unter der Benennung Marsgelb feinere gelbe Farben in den Handel, welche z. B. aus Zinkoxyd und Eisenoxydhydrat bestehen. Das Eisenoxydhydrat an sich erscheint nämlich, in dicker Schicht aufgestrichen, gelbbraun, in dünner gelb. Je mehr dem Eisenoxydhydrat nun Zinkoxyd beigemengt ist, desto mehr erscheint die Farbe rein gelb oder von Nankington. Man erhält das Marsgelb durch Fällen eines Gemisches von Zinkvitriol und schwefelsaurem Eisenoxyd mit nicht überschüssigem Alkali, Auswaschen und Trocknen des Niederschlages. Ist die Zinkoxydmenge vorwiegend, so hat selbst die geglühte Farbe noch einen feurigen mehr gelben als roten Ton. Diese Farben werden nur im kleinen dargestellt und von Kunstmalern in der Ölmalerei verwendet.

Eine andere Sorte von Marsgelb besteht aus Gemischen von Eisenoxyd mit Gips oder auch Tonerde. Man löst 10 Tle. Eisenvitriol in 100 Tln.

Wasser und fällt mit einer Kalkmilch aus 10 Tln. gebranntem Kalk und 400 Tln. Wasser, wobei anhaltend gerührt wird; der zuerst entstehende Niederschlag, ein Gemisch von Gips mit Eisenoxydulhydrat, besitzt eine unschöne graue Färbung, nimmt aber an der Luft die gelbe Farbe des Eisenoxydhydrats an. Das fein gemahlene Produkt wird dann in dünner Schicht einem gelinden Glühen unterworfen; je stärker und länger geglüht wird, desto orangeroter wird die fertige Farbe.

Ein feurigeres Marsgelb entsteht, wenn man ein Gemisch von Eisenvitriol und Alaun mit einem Alkali, z. B. Soda, ausfällt, wobei ein Gemisch von Eisenoxydulhydrat und Tonerdehydrat erhalten wird, das sich dann an der Luft, wie angegeben, oxydiert. Um das unangenehme Ausdunsten von Natriumsulfat an dem trocknenden Produkt zu verhindern, muß der Niederschlag gut ausgewaschen werden.

Der Wert aller Marsgelbe liegt nicht in ihrem Farbenglanz, der ziemlich gering ist, sondern in ihrem milden Ton und der großen Beständigkeit, die alle Eisenoxydfarben auszeichnet.

2. Sideringelb, basisch chromsaures Eisenoxyd.

Kommt, jedoch nur selten, im Handel vor und hat eine orange, rotgelbe Farbe wie manche Chromgelbe, aber nicht von gleichem Feuer wie die letzteren. Es entsteht, wenn man Eisenchlorid mit überschüssigem neutralem chromsaurem Kali vermischt, in ungleichen Nüancen, wobei weder alles Eisen gefällt, noch das chromsaure Kali völlig zersetzt wird. Man löst 433 Tle. kristallisiertes Eisenchlorid in kochendem Wasser auf, setzt eine heiße Lösung von 1473 Tln. Kaliumbichromat zu und kocht einige Zeit unter Umrühren. Der Niederschlag wird gewaschen usw., während die Mutterlaugen, welche chromsaures Kali nebst Eisensalzen enthalten, durch Behandlung mit Soda in Eisenoxydhydrat und Chromat getrennt und weiter verwendet werden.

Das Sideringelb ist luftbeständig und gibt, mit Blau gemischt, schöne grüne Farbentöne. Es deckt gut und ist sowohl als Wasserfarbe wie auch als Ölfarbe verwendbar, welche rasch trocknet. Besonders geeignet ist es zum Wasserglasanstrich, indem es damit einen zementartigen Körper gibt, der selbst der Einwirkung von fließendem Wasser widersteht.

Sideringelb löst sich leicht in verdünnter Salzsäure, und in der Lösung gibt Bleizuckerlösung sogleich einen Niederschlag von der Farbe des Chromgelbs. Es wurde statt des Chromgelbs und chromsauren Kalis zur Einmischung und Färbung der Zündmassen für Streichzündhölzchen empfohlen, hat aber auch hier keinen Eingang gefunden, weil es nicht zu billigen Preisen hergestellt werden kann.

G. Gelbe Kobaltfarben.

Gelbe Kobaltfarbe. Aureolin. Jaune indien. Salpetrigsaures Kobaltoxydkali.

Diese eigentümliche, glänzende und feurige Farbe ist, obgleich kalihaltig, doch völlig unlöslich in Wasser und sonst als Öl- und Wasserfarbe sehr anwendbar. Ihres hohen Preises wegen ist jedoch die Anwendung dieser Farbe auf die Kunstmalerei beschränkt geblieben.

Man stellt sie dadurch dar, daß man salpetersaures Kobaltoxydul, $Co(NO_3)_2$, in Wasser auflöst und die Lösung mit Essigsäure ansäuert; diese Lösung wird dann durch eine Auflösung von salpetrigsaurem Kali gefällt. Die Lösung von salpetersaurem Kobaltoxydul stellt man sich am einfachsten her, indem man das im Handel vorkommende schwarze Kobaltoxyd, Co_2O_3, CoO, im Tiegel mit Schwefelsäure erhitzt, bis die überschüssige Schwefelsäure verdampft ist, dann die Auflösung der hierbei gewonnenen, aus schwefelsaurem Kobaltoxydul, $CoSO_4$, bestehenden roten Masse in Wasser mit salpetersaurem Baryt in wässeriger Lösung fällt, bis kein weiterer Niederschlag von schwefelsaurem Baryt mehr erfolgt. Man läßt letzteren sich absetzen, dekantiert die Flüssigkeit und benutzt sie direkt zur Fällung des Kobaltgelbes unter Versetzen mit Essigsäure. Die Lösung von salpetrigsaurem Kali verschafft man sich dadurch, daß man Kalisalpeter in einem eisernen Tiegel bis zum Schmelzen erhitzt und in die geschmolzene Masse Eisenfeile hineinrührt, jedoch nicht mehr, als bis Aufschäumen beginnt, worauf man das Schmelzen beendigt. Man löst die Masse in Wasser auf, dekantiert und filtriert die Lösung und mischt das Filtrat zu der mit Essigsäure angesäuerten Kobaltoxydullösung so lange hinzu, als noch ein Niederschlag hervorgerufen wird. Ein anderes Verfahren besteht darin, daß man in salpetersaures Kobaltoxydulkali, welches mit Kali versetzt ist, die Dämpfe der Untersalpetersäure leitet, wobei alles Kobaltoxydul als Farbe von obiger Zusammensetzung gefällt wird. Letzteres muß jedoch auch bei dem erstangeführten Darstellungsverfahren eintreten, sobald nur hinreichend Essigsäure und salpetrigsaures Kali angewendet wird. Diese zweite Gewinnungsmethode ist andererseits deshalb nicht besonders empfehlenswert, weil die Darstellung der Untersalpetersäure ebenso teuer ist wie die des salpetrigsauren Kalis und noch ein spezieller Apparat erfordert wird, um sie zu erzeugen und in die Flüssigkeit zu leiten.

Ob man diese Farbe vor sich hat, erkennt man daran, wenn man etwas davon mit Schwefelsäure in einem kleinen Porzellantiegel auf einer Weingeistlampe bis zum Verdampfen der Schwefelsäure erhitzt. Es entwickeln sich viel salpetrige Dämpfe und es bleibt ein roter, in Wasser mit roter Farbe löslicher

Rückstand von schwefelsaurem Kali und schwefelsaurem Kobaltoxydul. Dieser Glührest hinterläßt beim Auflösen mit Wasser keinen Rückstand, wenn die Kobaltfarbe nicht mit einer Blei- oder Barytverbindung versetzt war.

Die Farbe ist vermöge ihrer Unlöslichkeit mit den meisten anderen, sogar schwefelhaltigen Farben, wenn letztere ebenfalls unlöslich sind, mischbar.

H. Gelbe Nickelfarben.

Nickelgelb. Phosphorsaures Nickeloxydul.

Diese Farbe wird dargestellt durch Fällen von schwefelsaurem oder salpetersaurem Nickeloxydul mit phosphorsaurem Natrium und Glühen des hellgrünen Niederschlages bei Rotgluthitze. Die Farbe besitzt einen angenehmen Farbenton und ist sehr haltbar.

J. Gelbe Wolframfarben.

1. Wolframgelb. Wolframsäure. WoO_3.

Die Wolframverbindungen zeichnen sich allgemein durch einen sehr glänzenden Farbenton aus. Um das Wolframgelb darzustellen, trägt man in schmelzendes kohlensaures Kali so lange fein gepulvertes Wolfram ein, bis kein Aufbrausen mehr erfolgt, läßt erkalten, kocht die Masse mit Wasser aus und fällt die Flüssigkeit mit Chlorcalcium aus. Der entstandene Niederschlag von wolframsaurem Kalk wird nun in siedende, mäßig verdünnte Salz- oder Salpetersäure eingetragen, bis die Flüssigkeit noch schwach sauer reagiert. Man gießt das Ganze in Wasser und wäscht mit heißem Wasser aus, bis das Filtrat gerade anfängt, milchig zu werden. Das Wolframgelb ist feurig zitronengelb mit grünlichem Stich und eignet sich für Wasser- und Ölfarben.

2. Safranbronze. Wolframsaures Wolframoxydnatron.

Um diese Farbe darzustellen, schmilzt man wasserfreies zweifach wolframsaures Natron (erhalten durch Auflösen von Wolframsäure in schmelzendem Natriumwolframat) oder auch ein Gemisch von 7 Tln. Wolframsäure und 3 Tln. wasserfreier Soda, in welches man so viel Wolframsäure einträgt, als es zu lösen vermag, und trägt in die schmelzende Masse metallisches Zinn in kleinen Stücken ein. Die Kristallbildung an der Oberfläche des Zinns beginnt sobald, und man sieht, wie die ganze Masse damit angefüllt wird. Die Temperatur darf hierbei nicht zu hoch steigen und der ganze Prozeß nur kurze Zeit dauern. Das Produkt wird mit heißer Salpetersäure, dann mit Natronlauge gereinigt und gewaschen. Es eignet sich als Ersatz für Musivgold.

K. Gelbe Arsenfarben.

Schwefelarsen, Operment, Auripigment, Rauschgelb, Königsgelb, As_2S_3. Realgar, Sandarach, AsS.

Diese Verbindungen werden entweder auf Hüttenwerken beim Rösten arsen- und zugleich schwefelhaltiger Kiese als Nebenprodukt gewonnen oder in Arsenwerken durch Sublimation von Gemengen aus Arsenkies und Schwefelkies besonders dargestellt. Sie erscheinen dann als harte Sublimate von muscheligem, glasigem Bruch. Man unterscheidet zwei Verbindungen von Arsen mit Schwefel, eine zitronengelbe mit größerem Schwefelgehalt: As_2S_3, das Operment oder gelbe Schwefelarsen, auch gelbes Operment genannt, dessen Pulver mehr oder weniger rein gelb ist, und andererseits eine hochrote oder orangerote Verbindung mit geringerem Schwefelgehalt: AsS, das Realgar, rote Operment oder rote Schwefelarsen, welches ein rötlichgelbes oder pomeranzengelbes Pulver gibt. Dieses rote Operment kann auch auf die Weise gewonnen werden, daß man das gelbe Operment mit der entsprechenden Menge Arsen zusammenschmilzt.

Das Realgar oder rote Schwefelarsen findet sich ferner als Mineral kristallisiert in kleinen, rubinroten, durchscheinenden Säulen. Auch das gelbe Operment oder gelbe Schwefelarsen kommt fertig gebildet im Mineralreich, doch nicht häufig vor, und zwar in Form glänzender Blättchen von sehr heller Zitronenfarbe. Eine der letzteren ähnliche Farbe erhält man, wenn man das Realgar mit mehr Schwefel zusammenschmilzt. Im Handel findet sich überdies noch eine andere und viel giftigere Sorte des gelben Operments, welche eigentlich nur durch gelbes Schwefelarsen, As_2S_3, gefärbte arsenige Säure ist und im großen in den Arsenikhütten dadurch hergestellt wird, daß man die arsenige Säure mit wenig Schwefel sublimiert. Dieses Produkt enthält oft über 90 Proz. arseniger Säure, die sich durch kochendes Wasser ausziehen läßt, und ist also ebenso giftig wie die arsenige Säure selbst. Beide oben erwähnten Formen von Schwefelarsen sind, da sie von Hütten- oder Arsenwerken leicht erhalten werden können, nicht eigentlich ein Gegenstand der Farbenfabrikation. Diejenigen Farbenfabriken, welche jene Schwefelarsenverbindungen noch verarbeiten, kaufen dieselben von den Hüttenwerken, um sie auf nassen Mühlen zu mahlen und hierauf zu trocknen. Indessen hat ihr Gebrauch einesteils wegen ihrer giftigen Eigenschaften, anderenteils deshalb abgenommen, weil die Preise gegen den Preis der Chromgelbnüancen, welche dieselben Dienste leisten, viel zu hoch gehalten werden.

Auf nassem Wege läßt sich eine Schwefelarsenfarbe in sehr schöner hellgelber Nüance, welche die geschätzteste ist, dadurch herstellen, daß man in einer Quantität Kali- oder Natronätzlauge 99 Tle. weißen Arsenik auflöst, aber dabei nicht mehr Ätzlauge hinzusetzt, als nötig ist, die Auflösung in etwa

500 Tln. Wasser zu bewirken. Jedenfalls reicht die Ätzlauge von 100 Tln. Pottasche oder 150 Tln. kristallisierter Soda dazu hin. Dann bereitet man sich eine Auflösung von Schwefelnatrium aus 500 Tln. Glaubersalz am einfachsten dadurch, daß man 1 Tl. wasserfreies Glaubersalz oder schwefelsaures Natron mit $^1/_3$ Tl. gemahlener oder gepulverter Holzkohle in einem hessischen Tiegel so lange glüht, bis die Masse ruhig fließt, die letztere ausgießt, in kochendem Wasser auflöst und von der zurückbleibenden Kohle die Flüssigkeit abfiltriert. Das erhaltene Filtrat stellt alsdann im wesentlichen eine Lösung von Schwefelnatrium dar, welches bei jener Schmelzung nach der Gleichung:

$$Na_2SO_4 + 4\,C = Na_2S + 4\,CO$$

entstanden ist. Man vereinigt beide geklärte Lösungen und setzt nun verdünnte Salzsäure hinzu, oder gießt die Mischung in verdünnte Salzsäure, wodurch man einen gelben Niederschlag erhält, den man auswässert, filtriert und dann in stark erhitzten Porzellanschalen austrocknet.

Hollunder hat seinerzeit eine einfache Methode zur Darstellung von Schwefelarsenfarbe veröffentlicht. Nach ihm soll man sich eine Schwefelleber dadurch herstellen, daß man 4 Tle. Pottasche mit 2 Tln. Schwefel glüht, wodurch jedenfalls ein Mehrfach-Schwefelkalium erhalten wird. Die geglühte Masse soll man in 16 Tln. Wasser auflösen und warm filtrieren. Man fällt die Lösung dann warm, indem man nach und nach arsenige Säure in kleinen Portionen unter Umrühren einträgt, wodurch die Flüssigkeit erst braun wird und später einen gelben Niederschlag absetzt, während sie selbst eine gelbe Farbe annimmt. Man filtriert alsdann und läßt weiter über Nacht stehen, wo sie einen weiteren Niederschlag von außerordentlicher Schönheit absetzt, der den Vergleich mit dem schönsten Operment aushält, aber ins Zinnoberrote fällt.

Die Schwefelarsenfarbe besitzt für sich eine große Haltbarkeit in Öl, läßt sich jedoch mit vielen Farben wegen ihres Schwefelgehaltes nicht mischen, wohl aber mit Zinnober und Ultramarin, welche selbst ebenfalls Schwefelverbindungen sind. Die Arsenfarben werden als solche durch ihre vollständige Flüchtigkeit beim Erhitzen in einem Porzellantiegel über einer Weingeistlampe erkannt, wobei fremde, nicht flüchtige Zusätze zurückbleiben. Auch in starker Ätzlauge lösen sich die gelben Arsenikfarben, und diese Lösungen geben beim Versetzen mit Säuren wieder gelbe Niederschläge von Schwefelarsen.

L. Gelbe Zinnfarben.

Musivgold. Schwefelzinn, SnS_2.

Diese Farbe hat ein metallisches, goldähnliches Ansehen und wurde auch vor Einführung der unechten Goldbronzen zur falschen Vergoldung angewendet. Sie steht deshalb sehr gut, weil sie selbst ein Schwefelmetall ist, daher nicht wie

geriebene Metallbronzen durch schwefelhaltige Gase und Dämpfe angegriffen wird. Von den Gewinnungsmethoden des Musivgoldes, welches auf verschiedene Weise dargestellt werden kann, sollen die folgenden angeführt werden.

Man verwandelt Zinn in sehr fein zu siebende Zinnfeile und vermischt diese dann mit gleichen Teilen Schwefel und Salmiak. Oder man schmilzt 12 Tle. Zinn unter gelinder Erwärmung mit 6 Tln. Quecksilber zusammen, pulverisiert das ausgegossene und erkaltete Gemisch (Amalgam) und vermischt es mit 7 Tln. Schwefel, oder man rührt den Schwefel auch nach und nach zu dem schmelzenden Gemisch und zerreibt nachher die nach dem Ausgießen aus dem Tiegel erstarrte Masse, der man dann in beiden Fällen noch 7 Tle. Salmiak, natürlich in Pulverform, zumengt. Das eine oder andere dieser Gemische füllt man alsdann in gute Glasretorten und erhitzt diese nun im Sandbade. Man feuert einige Stunden gelinde, dann stärker, ohne Glühhitze eintreten zu lassen, und zwar so lange, als noch Dämpfe von Salmiak erscheinen, dessen Zusatz überhaupt nur den Zweck zu haben scheint, um dadurch das Entstehen einer zu hohen Temperatur im Gemische zu verhüten. Bei dem zuerst angewendeten Gemenge ist es nicht gerade notwendig, Retorten anzuwenden, es können auch runde, geradhalsige Sublimierkolben benutzt werden, die man kurz abschneidet und lose zudeckt. Bei der zweiten Mischung ist aber die Verwendung von Retorten deshalb zweckmäßiger, weil aus dem Gemische nicht nur Salmiak, sondern auch Chlorquecksilber sublimiert, das noch zu benutzen ist und sich im Halse der Retorte sammelt.

In jedem Falle erhält man die farbige Substanz teils als Sublimat, teils als Rückstand auf dem Boden der Retorte oder der Kolben. Das Sublimat bedeckt den letzteren gewöhnlich in schönen Flittern. Das Ganze besteht aus goldgelben Schuppen, von denen die sublimierten und schönsten für sich gesammelt werden. Beide werden alsdann für sich in Wasser abgerieben und entweder, als Pulver getrocknet, unter der Benennung Musivgold, oder in Muscheln gefüllt und getrocknet als Muschelgold in den Handel gebracht.

Diese gelbe Farbe wird weder von Salpetersäure noch von Salzsäure, wie die gelben Blei-, Zink- oder Cadmiumfarben angegriffen, wohl aber beim Kochen mit einem Gemische dieser beiden Säuren, wobei ein weißes, schweres Pulver zurückbleibt, welches das in Säuren und Wasser unlösliche Zinnoxyd SnO_2 ist. Letzteres wird als solches daran erkannt, daß es, mit Schwefelammonium übergossen, bald gebräunt wird.

M. Gelbe Quecksilberfarben.

Merkurgelb. Mineralisches Turpeth (Turbith).

Das Merkurgelb ist basisch schwefelsaures Quecksilberoxyd, $3\,HgO, SO_3$, und wird dargestellt durch Erhitzen von Quecksilber mit Schwefelsäure und

Zersetzen der Masse durch Wasser. Es besitzt einen lebhaften Farbenton und große Deckkraft, ist aber sehr unbeständig, außerdem aber auch teuer.

N. Gelbe Uranfarben.

Fast alle Uranverbindungen sind intensiv gelb gefärbt, so z. B. Uranoxydhydrat, Uranoxydbaryt, kohlensaures Uranoxyd, basisch salpetersaures Uranoxyd, arsensaures Uranoxyd usw. Technische Bedeutung besitzen indes nur die

Urangelbe.

Als Rohmaterial zu ihrer Darstellung dient das Uranpecherz (unreines U_3O_4), welches mit Soda und Salpeter dem Rösten unterworfen wird; dabei gehen die Verunreinigungen, wie Arsen, Wolfram usw., in wasserlösliche Verbindungen über. Das gewaschene Erz wird dann mit Schwefelsäure und etwas Salpetersäure aufgelöst und die Lösung mit einem Überschuß von Soda versetzt, in welcher weitere Beimengungen, wie Kobalt, Eisen, Mangan usw., unlöslich sind, während das Uranoxyd in Lösung geht. Um aus dieser Lösung das lichtgelbe Urangelb zu erhalten, wird sie mit Schwefelsäure übersättigt und gekocht, wobei sich das Produkt als zartes Pulver ausscheidet. Ein orangegelbes Produkt erhält man, wenn man die kohlensaure Uranoxydlösung mit Ätznatron versetzt, wobei ein Niederschlag von derselben Zusammensetzung, aber anderen Eigenschaften ausfällt, welcher geglüht wird.

Die Urangelbe werden in der Porzellan- und Emaillemalerei verwendet.

O. Gelbe Schwefelcyanfarben.

Wird nach Wallach in eine gesättigte Cyankaliumlösung Schwefelwasserstoff eingeleitet, so bildet sich ein Niederschlag, Chrysean genannt, von der Zusammensetzung $C_4H_5N_3S_3$, der die physikalischen Eigenschaften des Musivgoldes besitzt. Von seiner technischen Verwendung ist indes nichts bekannt geworden.

Dagegen wird neuerdings dem bereits seit älterer Zeit bekannten Kanarin, einem Oxydationsprodukt des Schwefelcyanwasserstoffs, Aufmerksamkeit geschenkt, die durch seine guten Eigenschaften gerechtfertigt ist. Die Darstellung von Kanarin erfolgt nach dem D. R.-P. Nr. 32356 von Miller durch Einwirkung von chlorsaurem Kali und Salzsäure auf Rhodansalze, z. B. Rhodankalium, unter Einhaltung folgender Bedingungen und Abscheidungsmethoden: Rhodankalium 3 kg, Wasser 6 kg, chlorsaures Kali $1\frac{1}{2}$ kg, Salzsäure von 21° B 6 kg. In einem geräumigen irdenen Gefäß werden 3 kg Rhodankalium mit 6 kg kochendem Wasser gelöst, 300 g chlorsaures Kali hinzugefügt und nach Umrühren mit 2400 g Salzsäure versetzt. Das Gemisch wird, wenn nötig, schwach erwärmt, bis die nach einigen Minuten entstehende Reaktion (ein

leichtes Aufwallen an einzelnen Stellen) sich fast ganz gelegt hat. Ist die Reaktion auf diese Art eingeleitet, so stellt man das Gefäß in kaltes Wasser und fügt die übrigen 1200 g chlorsaures Kali und 3600 g Salzsäure nach und nach in kleinen Portionen hinzu. Die Temperatur des Gemisches muß während der Operation auf etwa 80° C gehalten werden. Der gebildete orangefarbene Niederschlag wird dreimal mit heißem Wasser durch Dekantation ausgewaschen, dann auf einem Leinwandkolier gesammelt und bis zur neutralen Reaktion ausgewaschen, abgepreßt und getrocknet. Um aus diesem Rohprodukt den Farbstoff zu erhalten, wird folgendes Verfahren eingeschlagen: 1 Tl. Rohprodukt, 1 Tl. Kaliumhydrat und 20 Tle. destilliertes Wasser werden bis zur nötigen Lösung erhitzt; die dunkelrote Lösung wird durch Wolle filtriert und, wenn sie bis auf 40° C abgekühlt ist, mit 20 Tln. Äthylalkohol von 90 Proz. versetzt und das Ganze für 24 Stunden auf die Seite gestellt. Der gebildete rötlich-orangefarbene, körnig-kristallinische Niederschlag (eine Verbindung des Farbstoffes mit Kali) wird abfiltriert, abgepreßt und getrocknet. Das alkoholische Filtrat wird nach Abzug des Alkohols durch Schmelzen auf Rhodankalium verarbeitet. Um den Farbstoff aus der Kaliumverbindung zu isolieren, wird diese in 10 Tln. Wasser gelöst und die Lösung mit zur Ausfällung des Farbstoffes hinreichender Menge Salzsäure versetzt, der gebildete braune Niederschlag von Kanarin ausgewaschen, abfiltriert und getrocknet. Das Kanarin bildet einen schweren, dunkel rotbraunen, glänzenden Körper, und ist unlöslich in Wasser, Alkohol und Äther. Von konzentrierter Schwefelsäure wird es allmählich unter Bildung von schwefliger Säure aufgelöst. Das Kanarin zeigt das chemische Verhalten einer Säure, zersetzt kohlensaure Alkalien und die kohlensauren Salze der alkalischen Erden unter Bildung von Salzen, von denen die der Alkalien in Wasser löslich sind, während die Salze der alkalischen Erden und Schwermetalle als farbige Niederschläge erhalten werden. Auf Grundlage angestellter Analysen wird die Zusammensetzung des Kanarins durch die Formel $C_6 N_4 O_2 H_4 S_5$ ausgedrückt, die der Salze durch die allgemeine Formel $C_6 N_4 O_2 M_2 H_2 S_5$.

Schon im Jahre 1829 hat Liebig (Poggendorffs Ann. XV, 548) Arbeiten über die Einwirkung von trockenem Chlorgas auf geschmolzene Rhodansalze veröffentlicht, deren Resultate sich in Kürze dahin zusammenfassen lassen, daß Liebig unter Anwendung beliebiger Hitzegrade und mit unbeschränkten Chlormengen arbeitete und daß dabei Chlorschwefel und Chlorcyan gasförmig entwichen, während ein Sublimat und ein fester Rückstand blieben. Die Analysen dieser letzteren Körper stimmen mit Schwefelcyan, welches Liebig zu erhalten erwartete, nicht überein, und es ist unverkennbar, daß die resultierenden Stoffe nicht von einheitlicher Zusammensetzung waren, da Liebig nach einer anderen in Poggendorffs Ann. XV, 559 veröffentlichten Arbeit bei genügend langer Chloreinwirkung und genügenden Temperaturen den Schwefel ganz auszutreiben

imstande war und zu dem schwefelfreien Körper Mellon gelangte. Man hat nun durch Versuche festgestellt (D. R.-P. Nr. 101 804 von Goldberg, Siepermann und Flemming), daß man in guter Ausbeute einen technisch wertvollen, sehr intensiven, gelben Farbstoff, welcher Baumwolle, Leinen, Papier usw. direkt licht- und seifenecht färbt, erhält, wenn man die Liebigschen Arbeitsbedingungen in wesentlichen Punkten abändert, indem man 1. bestimmte Temperaturen einhält, 2. das über das geschmolzene Rhodansalz geleitete trockene Gas (Chlor oder Brom) nur in äquivalenten Mengen (d. h. 1 At. Halogen auf 1 Mol. Rhodan) zur Anwendung bringt und 3. die in Reaktion befindliche Masse in fortwährender Bewegung hält. Wenn die Operation so geleitet wird, daß die Temperatur des Rhodansalzes 200° C nicht übersteigt, sondern zwischen 100 und 200° bleibt, und wenn nur äquivalente Mengen von trockenem Chlor oder Brom zur Einwirkung gebracht werden, also auf 1 Mol. Rhodanalkali 1 At. Chlor, dagegen auf 1 Mol. Rhodanerdalkali, z. B. Rhodancalcium, 2 At. Chlor, so entweicht weder Chlorschwefel noch Chlorcyan, vielmehr wird das eingeleitete Chlor bzw. Brom von dem Rhodansalz vollständig absorbiert, wenn man dafür Sorge trägt, daß das Reaktionsgemisch in steter Bewegung bleibt, damit dem einströmenden Gase stets neue Berührungsflächen geboten werden. Dies läßt sich durch Benutzung einer mit Gas geheizten rotierenden Kugelmühle erreichen. Wenn die Reaktion beendet ist, was man durch Abmessen oder Abwiegen des angewendeten Rhodansalzes und der einwirkenden Gasmenge erkennen und was man bei Unterlassung dieser Maßregel an dem beginnenden Entweichen von Chlorschwefel und Chlorcyan erkennen würde, so verbleibt ein rotbraun gefärbtes Produkt, welches nach dem Erkalten durch Auslaugen mit Wasser von gebildetem Halogenalkali- oder -erdalkali befreit wird. Der verbleibende Rückstand ist ein gelber Farbstoff, welchen man behufs bequemer Anwendung entweder in seine Natriumverbindung in der nachfolgend beschriebenen Weise überführt, oder aus dieser in konzentriertester Form durch Zersetzung mit Salzsäure erhält, wie gleichfalls in nachstehendem Beispiel beschrieben. Beispiel: Erhitzt man 8 kg Rhodannatrium in einer Kugelmühle auf 160 bis 180° und leitet 3,5 kg trockenes Chlorgas darüber, so erhält man ein braunrotes Pulver. Man wäscht dieses mit Wasser, wodurch Chlornatrium entfernt wird, und erwärmt den Rückstand mit 5 kg Ätznatron in 50 bis 100 Liter Wasser auf etwa 60° C. Dann läßt man erkalten, filtriert und wäscht den Rückstand mit 1 bis 2 proz. Natronlauge aus. Ein blaßgelblicher Körper geht in Lösung, und das Zurückbleibende ist die Natriumverbindung des gelben Farbstoffs, aus welcher der Farbstoff durch Zersetzen mit Säure und Auswaschen als ein braungelber, beim Trocknen dunkler werdender Niederschlag abgeschieden wird. Verwendet man Rhodancalcium, so sind 7,1 kg Chlor auf 15,6 kg Rhodancalcium anzuwenden, da 1 Mol. Chlor erforderlich ist, um

1 Mol. Calcium aus seiner Rhodanverbindung auszuscheiden. Wie Chlor und Brom wirkt auch Schwefelsäureanhydrid auf Rhodansalze ein unter Bildung eines braunen Körpers von Farbstoffnatur. Die Bedingungen in bezug auf Temperatur und Rühren der Masse sind die gleichen wie oben; 1 Mol. Rhodansalz erfordert jedoch 1 Mol. SO_3, indem sich zuerst SO_3 mit dem Metall des Rhodansalzes, z. B. Kalium, zu K_2SO_3 verbindet und dann dieses sich mit weiterem SO_3 umsetzt nach der Formel $K_2SO_3 + SO_3 = K_2SO_4 + SO_2$.

III. Rote und orangerote Farben.

Neben denjenigen roten Farben, welche als Erdfarben anzusehen und unter diesen schon früher besprochen sind, zu denen also namentlich die roten Eisenoxydfarben, die verschiedenen gebrannten Ocker und der Bergzinnober gehören, ist die Anzahl der künstlich dargestellten roten Farben, der roten Mineralfarben, eine verhältnismäßig beschränkte. Von diesen hat nur eine während eines langen Zeitraumes unverändert bis zur Gegenwart ihren Rang behauptet, nämlich der Zinnober. Die jetzt weniger wichtige Mennige ist gleichfalls lange bekannt. Das Chromrot ist erst nach der Entdeckung des Chroms und seiner Verbindungen eine Handelsware geworden; einige andere rote künstlich herstellbare Farben haben sich teils wegen ihres hohen Preises, teils wegen gewisser unvorteilhafter Eigenschaften, teils weil sie nicht besonders bekannt geworden sind, keine allgemeine Anwendung und Nachfrage zu verschaffen vermocht.

A. Rote Quecksilberfarben.

1. Zinnober. Rotes Schwefelquecksilber, HgS.

Der geringste Teil des in der Malerei verbrauchten und in den Handel kommenden Zinnobers ist natürlicher oder sogenannter Bergzinnober, der, um brauchbare Ware zu sein, nur gemahlen, geschlämmt und getrocknet ist; die größte Menge dagegen und die schöneren Sorten sind immer ein künstlich dargestelltes Produkt, welches gleichwohl dieselbe Zusammensetzung hat wie der natürliche. Die Darstellungsweisen des Zinnobers sind verschieden und werden in den Zinnoberfabriken eigentlich geheim gehalten, jedoch ist weiter nichts davon geheim, als kleine Vorteile, welchen man zuschreibt, daß das Produkt der einen Fabrik schöner als das der anderen ist.

Es lassen sich zwei Methoden der Zinnoberdarstellung voneinander unterscheiden. Die älteste Methode, nach welcher auch jetzt noch der meiste Zinnober dargestellt wird, heißt die Methode auf trockenem Wege, weil seine Darstellung mit trockenen Materialien geschieht, zum Unterschiede gegen die neuere, bei welcher sie mit nassen Materialien vor sich geht. Erstere Methode wurde

früher hauptsächlich in **Holland** ausgeübt, und wird noch jetzt in Idria befolgt; die letztere Darstellungsmethode wird dagegen in den chemischen Fabriken Deutschlands angewendet, und zwar wie es scheint nur da ausschließlich.

a) Zinnoberfabrikation auf trockenem Wege.

Sie beruht darauf, daß Schwefel und Quecksilber, innig miteinander verrieben, sich zu einer pulverigen, schwarzen Masse, dem schwarzen Schwefelquecksilber, chemisch verbinden, welchem zwar anfangs noch freier Schwefel und freies Quecksilber beigemengt sein kann, deren Verbindung jedoch durch lange fortgesetztes Reiben endlich auch zu bewirken ist. Das so erhaltene schwarze Schwefelquecksilber, der sogenannte schwarze Zinnober, hat zwar eine gleiche chemische Zusammensetzung wie der eigentliche, der rote Zinnober, unterscheidet sich jedoch von letzterem durch eine abweichende Anordnung der Moleküle, indem das schwarze Schwefelquecksilber amorph, das rote kristallinisch ist. Das schwarze Schwefelquecksilber geht durch Erhitzung bis zu einer Temperatur, bei welcher die Verbindung Dampfgestalt annimmt, in roten **Zinnober** über. Dieser Übergang ist zugleich mit einer erheblichen Wärmeentwickelung verbunden, die zuweilen bei jener Erhitzung, wenn die Umänderung zu plötzlich vor sich geht, eine Explosion verursachen kann. Man sublimiert daher die schwarze Verbindung in geeigneten Apparaten, wobei sich der Dampf des schwarzen Schwefelquecksilbers als roter Zinnober kondensiert. Man sucht nebenbei durch geeignete Vorrichtungen die Dämpfe von etwa überschüssig vorhandenem Schwefel zu entfernen; die Unreinigkeiten des Quecksilbers, fremde Metalle, die es enthält, bleiben dabei als Schwefelmetalle zurück und können den Zinnober nicht verunreinigen, weil sie nicht flüchtig sind. Es ist also bei dieser Fabrikation selbst ein nicht vollständig reines Quecksilber anwendbar.

Im großen stellt man die schwarze Verbindung dar, indem man entweder auf 18 Tle. Schwefel, die man in einen eisernen Kessel bringt und schmilzt, 100 Tle. Quecksilber nach und nach einrührt, das Gemenge mit einem Pistill zerreibt und die Masse dann zur unten beschriebenen Sublimation in verschlossenen **Krügen** verwahrt, welche nur einige Pfund der Massen fassen. Bei dem Einrühren entstehen zuweilen Explosionen, die man durch **langsameres** Zubringen des Quecksilbers und gelinderes Erhitzen vermeiden kann. Oder man füllt den Schwefel im Verhältnis von 19 Tln. auf 100 Tle. Quecksilber in größere Rollfässer mit inwendig vorstehenden Leisten, und läßt die Fässer mit dem Gemisch mehrere Tage rotieren. Es entsteht hierbei die nämliche Verbindung wie im vorigen Falle, und dieselbe wird ebenso verwahrt. Beide Präparate werden nun sublimiert.

Die Holländer sublimieren die Masse in irdenen Sublimierkolben aus feuerfestem Ton. Diese Gefäße, wovon mehrere zugleich erhitzt werden, hängen

zu drei oder vier in einer gußeisernen Platte auf einem Rande. Die Platte bedeckt den Feuerraum eines Ofens, und die Gefäße gehen zu $^2/_3$ ihrer Höhe in denselben hinab, während $^1/_3$ über die Platte hervorsteht. Sie besitzen in ihrer Mitte eine 5,2 bis 7,8 cm weite Öffnung, sind 48 bis 62 cm hoch, 38 cm im Durchmesser; die Heizung kann mit Torf erfolgen. Vor dem Einsetzen erhalten die Sublimiergefäße noch einen Beschlag von Ton und Kuhhaaren, damit sie nicht so leicht zerspringen.

Die Sublimiergefäße werden sehr langsam erhitzt, bis sie dunkelrot glühen; alsdann wird in jedes Gefäß ein Krug (s. oben) voll schwarzen Schwefelquecksilbers eingetragen, worauf Entzündung und Entflammung erfolgt. Später werden immer je zwei, drei und mehrere Krüge voll desselben Schwefelquecksilbers nacheinander in jedes Sublimiergefäß geschüttet, usf., bis die vorher ermittelte, für die Größe des Gefäßes passende Quantität eingetragen ist, und jedesmal wird erst dann eine neue Portion eingetragen, wenn die entstehende Flamme schwächer geworden ist. Durch diese allmähliche Beschickung der Gefäße verhütet man eine nachteilige Steigerung der Hitze. Nach dem Eintragen der ganzen Quantität des Gemisches, und wenn die Flamme sich vermindert hat, also ziemlich aller überschüssiger Schwefel entfernt ist, wird auf die Öffnung der Sublimiergefäße eine eiserne, einige Zoll dicke Platte gelegt, und dann das Feuer zur eigentlichen Sublimation des Zinnobers verstärkt. Damit wird die Platte öfters gelüftet und die Hitze so gehalten, daß die auch im Verlaufe des Sublimationsprozesses immer noch hervorbrechende Flamme beim Abheben der eisernen Platte nur einige Zoll hoch aus der Öffnung herausschlägt, aber nicht höher wird, oder ganz erlischt. Zuweilen wird auch die Masse im Gefäße mit eisernen Stäben umgerührt, wobei jedoch vermieden wird, Staub zu verursachen, der an das Sublimat kommen könnte. Nach ungefähr 36 Stunden Feuerung, wo endlich bei starker Hitze die Flamme aufhört und sich auch an die eisernen Platten Zinnober anlegt, läßt man das Feuer ausgehen, zerschlägt die Sublimiergefäße, in denen noch ein Rückstand zur späteren Sublimation oder zur Sublimation für sich bleibt, wenn genug davon gesammelt ist. Den Zinnober trennt man von den Scherben; derselbe ist nun als Stückzinnober zur weiteren Verarbeitung fertig.

In Idria, wo das Mischen des Quecksilbers und Schwefels in den beschriebenen Rollfässern geschieht, erfolgt die Sublimation nicht in irdenen, sondern in birnförmigen, gußeisernen Kolben, auf welche man irdene Helme setzt, die mit irdenen Vorlagen verbunden sind. Diese Kolben fassen 50 kg der schwarzen Masse; nachdem sie hineingefüllt worden ist, wird sie erst unter loser Bedeckung der Kolben mit einem eisernen Helm erhitzt, um überschüssigen Schwefel und hygroskopisches Wasser auszutreiben. Wenn sich an der Rohröffnung des eisernen Helmes eine Flamme zeigt, was innerhalb drei bis vier

Stunden erfolgt, so wird der eiserne Helm abgenommen und statt dessen der irdene Helm mit einer Vorlage angelegt, die Fugen werden lutiert und es wird so lange gefeuert, als noch eine Flamme an der Helmöffnung erscheint; wird dieselbe kleiner oder hört sie bei derselben Feuerung zeitweise auf, so läßt man erkalten. Der Rest im Kolben wird für sich nachher wieder weiter sublimiert. Der Zinnober im Helm wird durch dessen Zerschlagen losgemacht. Der rote Stückzinnober wird von dem ihm anhängenden schwarzen Zinnober durch Messer getrennt, und letzterer ebenfalls zu weiterer Sublimation verwendet. Der Stückzinnober kommt zur Verarbeitung für sich.

Bei dieser Methode sind allerdings die tönernen Sublimiergefäße umgangen. Obwohl das Eisen den Zinnober durch Entziehung von Schwefel zerstört, so soll sich doch hier das Sublimiergefäß bald mit einer Kruste von Schwefeleisen überziehen, welche dann die weitere Einwirkung des Eisens verhindert.

Der Stückzinnober wird durch Zermahlen und Schlämmen in den gewöhnlichen pulverigen Zinnober oder Vermillon verwandelt. Durch Behandlung mit Ätzkalilaugen bei niedriger Temperatur soll er ein größeres Feuer erhalten und überhaupt schöner werden. Denn hierbei wird teils das etwa noch vorhandene schwarze Schwefelquecksilber in rotes übergeführt, teils beigemengter freier Schwefel durch Auflösung entfernt, und somit durch beide Wirkungen die Farbe des Zinnobers erhöht.

b) Zinnoberfabrikation auf nassem Wege.

Es ist sicher, daß auf nassem Wege Zinnober hergestellt wird, dessen Schönheit die des sublimierten Zinnobers übertrifft, und der dem chinesischen gleich kommt, dessen Bereitungsweise bis jetzt nicht zuverlässig bekannt geworden ist. Kirchhoff gab für seine Bereitung die folgende Vorschrift. Man soll 300 Tle. Quecksilber mit 68 Tln. Schwefel, mithin über $1/3$ des letzteren mehr, als zur Bildung von Schwefelquecksilber notwendig ist, zusammenreiben, und zwar zuletzt mit einigen Tropfen Ätzkali, bis das Gemenge keine Quecksilberkügelchen mehr zeigt. Das entstandene schwarze Schwefelquecksilber soll man mit 160 Tln. Ätzkali, mit 160 Tln. Wasser gelöst, unter Ersatz des verdunsteten Wassers, so daß die Masse nie trocken wird, sondern stets einige Linien hoch von der Flüssigkeit bedeckt wird, bei sehr mäßiger Wärme digerieren. Es tritt nach einigen Stunden eine Farbenveränderung ins Braune ein, dann viel rascher in Rot, und man digeriert nun ohne weiteren Wasserzusatz unter stetigem Umrühren, bis die Masse gallertartig geworden ist und das höchste Feuer erreicht hat. Jetzt muß das Gefäß mit dem Inhalt sogleich vom Feuer genommen werden, weil sonst die Farbe ins Braunrote übergeht. Besser ist es jedoch nach Kirchhoff, von da an, wo die Masse rot geworden ist, die Bildung der Farbe nicht mehr auf dem Feuer zu vollenden, sondern das Gemisch einige Tage bei

ganz gelinder Wärme zu digerieren, von Zeit zu Zeit umzurühren und nachher abzulaugen, und zwar erst mit schwacher Kalilauge und zuletzt noch mit Wasser. Süßte man gleich anfangs mit reinem Wasser aus, so würde aus der Flüssigkeit, die Schwefelquecksilber gelöst enthält, etwas davon niederfallen und den Zinnober verunreinigen. Die Flüssigkeit, die Schwefelquecksilber enthält, läßt dasselbe nach und nach durch Stehen an der Luft niederfallen.

Obige Methode ist jedoch weder einfach, noch sicher, noch wohlfeil, um danach arbeiten zu können. Sicherer ist das Verfahren, nach welchem man Quecksilber in einer Lösung von Fünffach-Schwefelkalium so lange unter Erwärmung mittels eines Pistills reibt, bis es in eine dunkelrote pulverige Masse verwandelt worden ist, von der man die Brühe abgießt. Dieser noch unansehnliche Zinnober wird nun in eiserne Pfännchen gebracht, darin mit wenig verdünnter Ätzlauge angerührt und nun bei einer Temperatur von 40 bis 50° erwärmt, bis er brennend rot erscheint, worauf man erkalten läßt und auswässert. Bei zu großer Erwärmung geht auch hier die Farbe ins Braunrote über, was zu vermeiden ist. Die braunrote Farbe soll sich jedoch dadurch wieder beseitigen lassen, daß man Wasser zusetzt und die Erwärmung wiederholt. Vorstehende Darstellungsmethode verdankt man Döbereiner, nach Th. Martius aber läßt sich dieselbe auf die Weise vereinfachen und wesentlich verbessern, daß man lediglich die Ingredienzien in Gefäße bringt und sie darin beständig schüttelt. Der Zinnober bildet sich alsdann ohne alle Erwärmung vollständig aus, und man hat dann nicht die Gefahr, daß er ins Braunrote übergehe.

Bei dieser Fabrikationsmethode wird kein anderes Material verbraucht als Quecksilber und Schwefel; das anzuwendende Kali, wenn vorsichtig gearbeitet wird, erhält man immer wieder. Das Fünffach-Schwefelkalium erhält man durch Glühen von kohlensaurem Kali mit $^2/_3$ seines Gewichtes Schwefel und Auflösen in Wasser. Durch das Zerrühren mit Quecksilber wird ihm nur Schwefel entzogen. Sowohl das Schwefelkalium, als das Ätzkali, das dabei angewendet wird, kann wieder gebraucht werden. Durch Abdampfen der Laugen und Glühen mit Schwefel erhält man immer wieder brauchbares Schwefelkalium usf. Aus dem Quecksilber erhält man auf nassem Wege auch eine größere Ausbeute als auf trockenem Wege, etwa 110 Proz. Zinnober, weil keine Verflüchtigung des Quecksilbers wie bei einer Sublimation stattfinden kann. Es ist aber notwendig, daß nur reines Quecksilber, frei von anderen Metallen, verwendet wird, weil sonst diese Metalle gleichfalls Schwefelmetalle erzeugen, die durch ihre schmutzige Farbe die des Zinnobers beeinträchtigen würden.

Der Zinnober HgS besteht aus je 1 Äquivalent Quecksilber und Schwefel, enthält mithin in 100 Teilen:

86,3 Quecksilber und
13,7 Schwefel.

Er ist gegen äußere Einflüsse ziemlich beständig und als Wasser-, Öl- und Kalkfarbe brauchbar. An starkem Licht wird er jedoch nach und nach dunkler, indem er zum Teil wieder in die schwarze Modifikation des Schwefelquecksilbers überzugehen scheint. Nach Jahren ist diese Rückbildung so weit vorgeschritten, daß die Farbe des Zinnobers braun und zuletzt ganz schwarz wird. Er wird bei der Fabrikation selbst in verschiedenen Farbennüancen von Gelbrot bis Violettrot und Bräunlichrot erhalten. Die violettrote Nüance, frei von einem Stich ins Bräunliche, ist die geschätzteste Sorte und heißt Karminzinnober.

Auch vom Zinnober kommen mit Schwerspat und anderen roten Farben versetzte Sorten vor. Da der reine Zinnober in der Hitze vollständig flüchtig ist, so können jene Beimischungen leicht ermittelt werden, wenn man eine kleine Menge des zu prüfenden Zinnobers über der Weingeistlampe in einem Porzellantiegel erhitzt. Bleibt hierbei ein weißer Rückstand, so rührt dieser von Schwerspat her. Schwarze Rückstände zeigen Bleifarben an, rote Rückstände Eisenoxydfarben.

Es scheint auch, daß man in neuerer Zeit die unansehnlicheren Zinnober mit Anilinfarben nüanciert, und daß ferner dem mit Schwerspat versetzten Zinnober, um dessen Intensität zu erhöhen, kleine Mengen von feurig roten Anilinfarben beigemischt werden. Denn man hat Zinnobersorten angetroffen, welche an Alkohol zwar wenig, aber doch eine deutlich rote Farbe abgaben, deren Qualität indessen wegen der geringen Menge sowohl des Materials als der Beimischung nicht näher bestimmt werden konnte.

2. Rotes Quecksilberoxyd.

Dasselbe läßt sich nach mehreren Methoden herstellen, z. B. durch Lösen von Quecksilber in Salpetersäure, Verreiben mit Quecksilber und Erhitzen. Nach Bosetti erhält man ein feurig rotes Produkt, wenn man heiße konzentrierte Barythydratlösung in kochende Quecksilberchloridlösung einfließen läßt, bis der zuerst dunkelbraune Niederschlag in Hochrot überzugehen beginnt, dann sofort stark mit kochendem Wasser verdünnt und auswäscht. Die Farbe bildet ein schweres Pulver, ist in Säuren löslich und färbt sich am Licht schwärzlich. Sie findet Anwendung zum Anstrich von Schiffsböden, um das Ansetzen von Seetieren zu verhindern.

3. Jodquecksilber, Quecksilberjodid, Jodzinnober, Skarlett, HgJ_2.

Zuweilen kommt das rote Jodquecksilber als rote Farbe im Handel vor, dessen Farbe zwischen der des Zinnobers und chromsauren Quecksilberoxyds mitten inne liegt. Es ist nur schade, daß der hohe Preis desselben auf keine Ermäßigung rechnen darf, weil der Preis des Jods, welches dazu erfordert wird, immer noch ein sehr hoher geblieben ist. Die Farbe wird ganz einfach

dadurch erhalten, daß man eine Auflösung von Quecksilbersublimat (Quecksilberchlorid) in Wasser mit einer wässerigen Auflösung von Jodkalium versetzt, solange noch ein Niederschlag erfolgt, der die angeführte Farbe ist, welche ausgewaschen werden muß. Man erhält sie auch, doch nicht von so großer Schönheit, wenn man 100 Tle. metallisches Quecksilber in eine Schale nimmt, und nun nach und nach eine Auflösung von 125 Tln. Jod in Alkohol tropfenweise hinzurührt. Hierbei erfolgt leicht eine starke Erhitzung, die man durch das vorgeschriebene tropfenweise Hinzusetzen der Jodlösung zu vermeiden sucht, weil sich leicht von dem teueren Jod etwas verflüchtigt. Das Zusammenrühren geschieht am besten mit dem Pistill der Reibschale und muß sehr gründlich jedesmal erfolgt sein, ehe neue Portionen der Jodlösung zugefügt werden dürfen. Diese Verbindung, sowie die nach vorhergehender Methode erhaltene noch schönere, ist in Wasser nur sehr wenig löslich. Sie ist es aber in bedeutenderer Menge in einer Auflösung von salpetersaurem Quecksilberoxyd. Trägt man in die kochende Lösung des letzteren den Niederschlag oder die durch Reibung erhaltene Farbe in Pulverform ein, solange sie noch etwas auflöst, und läßt erkalten, so erhält man prachtvolle rote Kristalle der Verbindung, die von jedem Präparat gleich schön sind. Zuweilen sehen sie beim Erkalten, oder solange sie noch warm sind, gelb aus, sie werden aber nachher noch rot. Dieses Verfahren verteuert das Produkt aus dem Grunde nur sehr wenig, weil dazu nur die Arbeit und das Brennmaterial verbraucht wird, während die Lösungen, woraus dasselbe kristallisiert, unverändert zurückbleiben, also immer wieder zu demselben Zwecke gebraucht werden können. Die Farbe ist als Wasser- und Ölfarbe brauchbar, als Wasserfarbe zersetzt sie sich und verliert am Licht; aber als Ölfarbe hat sie wenigstens dieselbe Haltbarkeit als der Zinnober. Sie besteht aus je einem Äquivalent Quecksilber und Jod, enthält daher in 100 Tln.:

44,5 Quecksilber,
55,5 Jod.

Mit metallenen Gefäßen und mit Metallen überhaupt darf sie nicht in Berührung kommen, weil sie durch die meisten Metalle zersetzt wird.

4. Chromsaures Quecksilberoxydul und Quecksilberoxyd.

Das chromsaure Kali gibt sowohl mit Quecksilberoxydulsalzen, z. B. salpetersaurem Quecksilberoxydul, als mit Quecksilberoxydsalzen sehr schöne rote Niederschläge, die jedoch dem Zinnober nicht gleich kommen. Diese Quecksilberchromate sind zwar als Farbe in Wasser und Öl anwendbar, zeigen sich jedoch dabei sehr veränderlich, indem die Farbe durch schweflige Dämpfe geschwärzt wird und in Öl, wahrscheinlich infolge einer teilweisen Reduktion des Quecksilberoxyduls oder Quecksilberoxyds, sehr nachdunkelt. Es ist dies wohl die Ursache, daß sie nie als Malerfarbe Eingang gefunden hat.

B. Rote Bleioxydfarben.

1. Mennige.

Über diese orangerote Farbe, welche immer gelber wird, je mehr man sie zerreibt, ist alles Bemerkenswerte schon S. 145 bei den gelben Bleifarben neben und im Zusammenhange mit Bleioxyd angeführt.

2. Chromrot. Basisch chromsaures Bleioxyd, $PbO, PbCrO_4$.

Schon bei den Chromgelben ist die obige Verbindung wiederholt in Betracht gekommen, und wir haben gesehen, daß dieselbe zwar unter abweichenden Umständen, immer aber durch Einwirkung von chromsaurem Kali auf basische Bleisalze verschiedener Zusammensetzung entsteht. Die Herstellung des Chromrots ist hiernach nicht an ein bestimmtes Bleisalz als Rohmaterial gebunden. Ferner ist die Nüance und Farbentiefe des eigentlichen reinen Chromrots, wie es aus verschiedenen Bleiverbindungen resultiert, nicht etwa bedingt durch eine abweichende chemische Zusammensetzung, welche immer der obigen Formel entspricht, sondern sie beruht auf der besonderen Modifikation, in welcher dieses basisch chromsaure Bleioxyd bei irgend einem Darstellungsverfahren je nach abweichenden Manipulationen erhalten wird. Gewinnt man die in Rede stehende Farbe in kristallinischen Körnern, und zwar in je gröberen, desto besser, so kann ihr Feuer und ihre Intensität die des Zinnobers nahezu erreichen. Je mehr man aber die Farbe trocken oder naß zerreibt, die Kristalle also zerkleinert, oder bei der Darstellung die Kristallentwickelung durch beständiges Bewegen und Umrühren der Flüssigkeit stört, desto mehr wird ihre Nüance in diejenige eines orangefarbigen Chromgelbs (vgl. S. 181 bzw. 192 u. f.) übergeführt. Es kann daher allgemein als Erfahrungssatz ausgesprochen werden: das basisch chromsaure Bleioxyd hat nur in gröberer Kristallform eine rein rote Farbe, und ist um so schöner rot, je größer und vollkommener seine Kristalle ausgebildet sind. Beim Schweinfurtergrün bedingt, wie wir noch später sehen werden, die abweichende Modifikation einen ähnlichen Farbenunterschied, jedoch mit der Beschränkung, daß dieses Grün durch eine feinere Zerteilung der Masse nur heller wird, die ihm eigenartige Nüance jedoch nicht wechselt.

Dem obigen Erfahrungsgesetz gemäß muß die Gewinnung des Chromrots vor allem auf ein möglichst grobkörniges, großkristallinisches Produkt abzielen. Von den verschiedenen gebräuchlichen Darstellungsmethoden, welche nachfolgend beschrieben sind, liefert jede ein besonderes, in Nüance und kristallinischem Gefüge abweichendes Produkt.

a) Wenn man ein basisches oder neutrales Bleisalz, Chlorblei oder auch die unter Chromgelb angeführten basischen Chlorbleie mit einer Lösung von

gelbem neutralem oder von rotem doppelt-chromsaurem Kali fällt, oder die ungelösten Bleiverbindungen damit übergießt, bis das chromsaure Kalisalz im geringen Überschuß vorhanden ist, so entsteht immer zunächst ein Chromgelb (die Fälle sind unter Chromgelb spezifiziert), welches, je nachdem das Bleisalz basisch oder neutral war und gelbes oder rotes chromsaures Kali angewendet wurde, dunkel zitronfarben, lederfarbig oder orange aussehen kann. Der Niederschlag ist immer voluminös, und man wäscht ihn vor seiner nachfolgend angegebenen Weiterverarbeitung zweckmäßig einige Male mit Wasser aus. Setzt man nun diesem Niederschlage, der sich in einer hölzernen Kufe befindet, nach und nach konzentrierte Ätzlauge zu, so verändert sich seine Farbe allmählich in Rot, während er sich zugleich nach und nach zu einem schweren Pulver zusammenzieht, und zwar um so mehr, je allmählicher der obige Zusatz erfolgt, je länger also die ganze Behandlung des Niederschlages ausgedehnt wird, und je weniger man den letzteren hierbei umrührt oder stört.

Wenn der Niederschlag sich in der Färbung nicht weiter verändert bei neuem Zusatz von Ätzlauge, und sich auch anscheinend nicht dichter zusammenzieht, so wird zunächst die darüberstehende Brühe, welche Ätzlauge und chromsaures Kali enthält, abgezogen. Man kann dieselbe bei neuen Fällungen von Bleisalz als Lösungsmittel für das dabei anzuwendende rote chromsaure Kali benutzen, oder damit Zinkgelbe ausfällen, nachdem man ihr vorher soviel rotes chromsaures Kali zugesetzt hat, daß ihr überschüssiger Alkaligehalt gebunden und hierdurch eine Auflösung von neutralem chromsaurem Alkali erhalten wird. Das in der Kufe zurückgebliebene Chromrot wird dann einige Male mit Wasser ausgewaschen und getrocknet. Es ist gewöhnlich am wenigsten tief. Wenn jedoch alle angewendeten Materialien recht rein gewesen sind, so erhält es ein Feuer, wie es die auf andere Weise dargestellten Chromrote nicht besitzen.

Es läßt sich allerdings auch dunkler herstellen, aber dazu gehört ein Muffelofen, wie man ihn anwendet, um grünen Ultramarin nach der französischen Methode in blauen zu überführen. Erhitzt man darin dieses Chromrot gelinde, ungefähr bis zum dunkeln Rotglühen, so wird es viel dunkler und erhält beinahe die Farbe des mit Salpeter hergestellten, wovon nachher die Rede sein wird. Man kann dabei durch Probeziehen sehen, wenn die Intensität der Farbe nicht mehr zunimmt, worauf man sie herauszieht. Die eingetretene Veränderung beruht wahrscheinlich auf einer weiter vor sich gehenden Verdichtung, welche man auch beobachten kann, wenn man die so erhaltenen Chromrote in einer Porzellanschale auf der Weingeist- oder Gasflamme einige Zeit erhitzt und nun die Probe mit der ungeglühten Ware vergleicht.

b) Liebig und Wöhler lehrten die Darstellung des dunkelsten Chromrots durch Schmelzen von Chromgelb mit Salpeter, eine Methode, die sich jedoch nicht besonders eignet, die Farbe im großen und wohlfeil herzustellen.

Nach diesem Verfahren werden die reinen Chromgelbe, statt der oben angegebenen Behandlung mit Ätzlaugen, nur ausgewaschen, getrocknet und dann in ein feines Pulver verwandelt. Es wird hierauf in einem guten hessischen Tiegel, den man in einem gewöhnlichen Tiegelofen erhitzt, Kalisalpeter zum Schmelzen gebracht und so lange nach und nach von dem Chromgelbpulver in den Tiegel eingetragen, bis von dem Salpeter, der sich unter Aufschäumen zersetzt, nur noch wenig in unzersetztem Zustande vorhanden ist, d. h. bis die geschmolzene Masse auf erneuten Zusatz von wenig Chromgelb nur noch unbedeutend aufschäumt. Man nimmt alsdann den Tiegel aus dem Tiegelofen, läßt ihn kurze Zeit ruhig stehen, wobei sich das Rot aus der schwarz aussehenden Masse zu Boden setzt, und gießt dann den über der abgesetzten Farbe stehenden, noch flüssigen Salpeter mit dem gebildeten chromsauren Kali in ein eisernes Gefäß oder einen eisernen Kasten ab. Dann setzt man den Tiegel unter einen Wasserkran, läßt einen dünnen Strahl Wasser unausgesetzt in den Tiegel fließen und sammelt die über den Rand des letzteren ablaufende gelbe Flüssigkeit in einem anderen Gefäße auf. Diese Abwässerung mit einem stets erneuten Strome von Wasser ist notwendig, weil die Farbe einen unangenehmen Stich ins Braune erhält, sobald dieselbe längere Zeit mit der aus dem anhängenden Salpeter und chromsauren Kali gebildeten Lösung in Berührung bleibt. Die Farbe wird endlich durch das zuströmende Wasser so erweicht, daß sie vom Tiegel losläßt, um nun in eine größere Menge Wasser geworfen und vollständig ausgewaschen zu werden. Die hierbei abfallenden gelben Flüssigkeiten werden alle als verdünnte Lösungen von neutralem chromsaurem Kali gesammelt und am zweckmäßigsten wieder benutzt, um aus neutralen Bleioxydsalzen aufs neue Chromgelbe für den gleichen Zweck zu fällen.

Das so erhaltene Chromrot ist sehr kristallinisch und hat daher eine den Zinnobern sehr ähnliche Farbe, so daß auf diese Weise eines der schönsten Chromrote hergestellt werden kann.

c) Auf folgende Weise erhält man direkt mit Bleizucker ein Chromrot, das immer schöner ausfällt, als das nach a) erhaltene, öfter aber ebenso schön ist, wie das nach b) dargestellte.

Man löst eine beliebige Menge Bleizucker in etwa der achtfachen Menge Wasser dem Gewicht nach unter Erhitzung bis zum Kochen auf, und setzt nun von einer ganz konzentrierten Ätznatronlauge (durch Auflösen von festem Ätznatron in Wasser bereitet) nach und nach so viel hinzu, bis keine weitere Fällung mehr entsteht und der Niederschlag in dem kupfernen Kessel sich schwer zu Boden setzt, so daß das Kochen unter Aufstoßen erfolgt. Man vermindert dabei das Feuer etwas, um ein Anbrennen am Kessel zu verhüten, zu welchem Zwecke man auch fleißig umrührt. Nun setzt man in kleineren Portionen, etwa pfundweise, rotes chromsaures Kali hinzu, und rührt um. Unter Gelb-

werden der Flüssigkeit beginnt der Niederschlag rötlich zu werden. Man fügt neue Quantitäten chromsaures Kali hinzu, bis der sich stets am Boden haltende Niederschlag sehr intensiv rot geworden ist, und eine herausgenommene auf weißes Filtrierpapier gelegte Probe keine weißen Punkte mehr erkennen läßt. Fügt man zuviel chromsaures Kali hinzu, so geht die Nüance sogleich etwas ins Gelbliche über. In diesem Falle muß man wieder etwas Ätznatronlauge zusetzen. Man schöpft dann aus, zerrührt in Wasser und läßt einige Tage ruhig stehen, worauf man die Brühe abzieht und das entstandene Chromrot auswässert, dann filtriert und trocknet. Das Chromrot wird um so schöner, je rascher die erste Fällung mit überschüssiger Natronlauge erfolgt, weil dieser erste Niederschlag schwerer ist und sich infolge davon rascher absetzt. Die Bildung eines schönen Rotes bei dieser Methode scheint darauf zu beruhen, daß der anfangs gebildete weiße Niederschlag von Bleioxydhydrat körnig-kristallinischer Struktur ist, und daß bei seiner Zersetzung mit dem sauren chromsauren Kali zu basisch chromsaurem Bleioxyd diese kristallinische Beschaffenheit von dem letzteren übernommen, das gebildete Chromrot also in den Afterkristallen des Bleioxydhydrats erhalten wird, die meistens ebenso groß ausfallen, als die nach dem Verfahren b) erhaltenen Chromrotkristalle und daher auch dieselbe Farbentiefe besitzen, ohne jedoch einen bräunlichen Stich zu zeigen.

d) Kocht man feingemahlenes, reines Bleiweiß mit einer Lösung von rotem chromsaurem Kali, mit Natronlauge versetzt, so entsteht zwar auch hier ein Chromrot; aber ein schönes Handelsprodukt ist auf diese Weise nur schwierig zu erhalten. Folgendes, weit zweckmäßigeres Verfahren liefert dagegen ein Produkt, welches dem aus Bleizucker nach c) dargestellten oft ganz gleichkommt.

Man übergießt das in Wasser feingemahlene Bleiweiß mit etwas mehr Natronlauge, als nach der Berechnung nötig sein würde, um dem als kohlensaures Bleioxyd zu betrachtenden Bleiweiß alle Kohlensäure zu entziehen, also mit einer Lauge, die auf 100 Tle. Bleiweiß 25 Tle. Natron enthält. Man läßt einige Tage stehen, zieht die Flüssigkeit größtenteils ab, bringt das Gemisch in den kupfernen Kessel, erwärmt zum Kochen und setzt nun saures chromsaures Kali in derselben Weise hinzu, wie dem Niederschlage von Bleioxydhydrat beim vorhergehenden Verfahren unter c). Die Farbe entsteht auf dieselbe Weise, wohl aus dem Grunde, weil eben auch hier erst kristallinisches Bleioxydhydrat entsteht. Enthielt das Bleiweiß nicht neben kohlensaurem Bleioxyd schon Bleioxydhydrat, welches nicht kristallinisch ist, so würde wohl auch hier ein gleiches Produkt erhalten werden. Lediglich durch dieses in wechselnder Menge vorhandene amorphe Bleioxydhydrat wird bewirkt, daß die Chromrotprodukte nicht jedesmal so schön ausfallen wie nach c). Immerhin werden sie aber ebenso schön, wie die nach a) aus Chromgelb gewonnenen.

e) Behandelt man die unter Chromgelb besprochenen basischen Bleioxyd-Chlorbleie mit neutralem, und vierfach-basische Bleioxyd-Chlorbleie mit saurem chromsaurem Kali, so entstehen wohl Chromrote, welche aber nicht kristallinisch und nicht von tiefer Farbe sind. Erwärmt man aber jene Bleisalze im kupfernen Kessel mit Natronlauge im Überschuß und fügt nun auf dieselbe Weise chromsaures Kali hinzu, so erhält man mehr kristallinische Produkte, welche hinreichend tief gefärbt sind, um z. B. zu dem unten erwähnten Zinnober-ersatz verwendbar zu sein.

Selbst Silberglätte und Kasselergelb, am leichtesten die gelbe Silberglätte, geben beim Kochen mit nicht überschüssigem saurem chromsaurem Kali, welches sie unter Säureentziehung in neutrales verwandeln, ein Chromrot, aber von geringem Feuer, daher keine gut verkäufliche Ware.

Die bei dem Verfahren c), d) und e) abfallenden Laugen, welche neutrales chromsaures Kali, freies Kali oder Natron enthalten, lassen sich am besten bei der Zinkgelbbereitung verwenden, weil sie nicht gut zur Darstellung von Chromgelben von bestimmten Nüancen anwendbar sind, es sei denn, daß man vorher das freie Alkali durch irgend eine Säure neutralisiert, wozu der Billigkeit wegen nur Salzsäure zu empfehlen wäre.

Das reine Chromrot, $PbO, PbCrO_4$, besteht in 100 Tln. aus 81,1 Tln. Bleioxyd und 18,9 Tln. Chromsäure (vgl. S. 196).

Eine Verfälschung dieser Farbe mit weißen Körpern wird nicht leicht vorkommen, weil es dabei zuviel an Intensität verlieren, und dann schöne, aus Bleiweiß hergestellte Mennige an Schönheit kaum noch übertreffen würde. Dagegen hat man sich wohl bestrebt, durch Anfärbung mit roten Anilinfarbstoffen ihm ein noch mehr zinnoberähnliches Ansehen zu geben, so daß es denselben auch in manchen Fällen ersetzen kann. Es heißt dann Zinnoberersatz, auch Zinnoberimitation.

Das Chromrot ist als Wasser-, Kalk- und Ölfarbe anwendbar, steht gut, hat aber den Fehler aller Bleioxydfarben, durch schweflige Dämpfe und schwefelwasserstoffhaltige Gase geschwärzt zu werden. Um es mit Öl in Teigform anzureiben, erfordert es nur 8 bis 10 Proz. davon, und trocknet daher auch sehr schnell.

Chromrot als Zinnoberersatz. Teils unter dem Namen Chromrot, teils unter der Bezeichnung Zinnoberersatz oder Zinnoberimitation kommen gegenwärtig rote Farben im Handel vor, die als Chromrote unbegreiflich schön, und als „Zinnoberersatz“, näher untersucht, sich als Chromrote erweisen, welche durch einen geringen Zusatz einer zur Nüance passenden roten Teerfarbe gefärbt sind. Sie geben daher, mit Weingeist digeriert, die rote Anilinfarbe an diesen ab und lassen das Chromrot mit seiner natürlichen eigenartigen Farbe zurück. Die Teerfarben sind hier nur durch Flächenanziehung

mit dem Chromrot vereinigt, und die in Rede stehende Färbung muß also dadurch erfolgen, daß man das Chromrot, nachdem es beinahe trocken geworden ist, mit der Lösung der Teerfarbe zusammenbringt. Zur Auflösung der letzteren kann Wasser, besser aber Weingeist, unter Zusatz einer harzartigen Substanz, z. B. Schellack, dienen. Durch diesen Zusatz wird die rote Teerfarbe, wenn sie an sich im Wasser löslich, nunmehr darin unlöslich gemacht.

Es beruht einesteils auf der Beschaffenheit und Schönheit des Chromrots, anderenteils auf der Nüance der Teerfarben, bis zu welchem Grade man sich durch eine solche Schönung des Chromrots der Farbe des Zinnobers nähern kann. (Weiteres in dieser Beziehung siehe unter Kaiserrot und Eosin.)

C. Rote Chromoxydfarben.

1. Dreifach-schwefelsaures Chromoxyd in unlöslicher Modifikation, $Cr_2(SO_4)_3$.

Diese Verbindung ist ein eigentümlich pfirsichblütroter, pulveriger Körper, welcher gegen äußere Einflüsse unveränderlich, auch in Flüssigkeiten unlöslich ist. Er hat zugleich die sonderbare, jedoch zur Hervorbringung überraschender Effekte wohl geeignete Eigenschaft, daß seine Farbe bei Lampenlicht nicht rot, sondern grün erscheint. Gentele hat diese Verbindung dadurch erhalten, daß er rotes chromsaures Kali in viel warmer Schwefelsäure auflöste und die ausgeschiedene Chromsäure mit dem anhängenden Rest von Schwefelsäure und etwas Weingeist erhitzte, wobei sich dann diese Verbindung ausschied, welche durch Auswaschen von überschüssiger Schwefelsäure getrennt wurde.

2. Chromoxyd-Zinnoxyd. Pink colour.

Diese Farbe ist bisher nicht als Malerfarbe in Anwendung gekommen, sondern wird hauptsächlich nur bei der Fayencefabrikation als Porzellanmaler- und Druckfarbe gebraucht. Gentele hat jedoch gefunden, daß sich aus ihr eine Malerfarbe darstellen läßt, die ganz das Ansehen eines hellen Krapplackes und dazu noch den eminenten Vorzug hat, daß sie allen äußeren Einflüssen vollkommen widersteht, so daß diese Farbe, wenn sie mehr bekannt wäre, gewiß eine allgemeine Anwendung finden würde.

Um sie herzustellen, verfährt man am besten so, daß man granuliertes Zinn durch Salpetersäure in Zinnoxyd verwandelt. Zu dem Zinnoxyd von 1 kg Zinn löse man 50 g chromsaures Kali in etwa 1 kg Wasser, zerrühre in der Lösung 2 kg Kreide und 1 kg gemahlenen Quarzsand, bringe sie zur Breiform, rühre nachher das Zinnoxyd hinein und mische hierauf so innig als möglich. Man läßt die gelbgefärbte Masse an einem warmen Orte trocknen, und zerreibt dann den Rückstand trocken mit einem Pistill, um ihn noch besser

zu mengen. Hierauf drückt man ihn recht fest in Steingut- oder hessische Tiegel und glüht einige Stunden sehr scharf im Windofen, oder setzt die Tiegel einem Steingutrohbrande aus. Nach diesem Glühen ist die Masse im Tiegel zusammengesintert und in eine dunkel rosenrote, ungleichartige Farbe verwandelt. Mahlt man sie wiederholt auf einer Farbenmühle sehr fein, und glüht noch einmal, so wird die Farbe noch schöner; noch mehr gewinnt sie aber an Schönheit, wenn man ihr etwas calcinierte Soda zusetzt. Man mahlt alsdann wieder auf einer nassen Mühle fein, wässert aus, filtriert und trocknet. Man erhält so 3,5 bis 4 kg Farbe, welche bei gehörigem Mischen und Glühen ganz die rosenrote Farbe heller Krapplacke besitzt.

D. Rote Kupferfarben.

Van Dyckrot. Cyaneisen-Kupfer, $2\,Cu(CN)_2,\ Fe(CN)_2$.

Das Cyaneisenkupfer ist eine violettrote, bei großer Verdünnung fast rosenrote Farbe. Man erhält die Farbe, wenn man eine wässerige Auflösung von 15,5 Tln. möglichst *eisenfreiem* Kupfervitriol mit einer wässerigen Lösung von 25 Tln. gelbem Blutlaugensalz und 2,5 Tln. Ammoniak fällt, als violett- oder purpurroten Niederschlag, den man auszuwaschen, zu filtrieren und zu trocknen hat. Die so erhaltene Farbe steht vortrefflich als Wasserfarbe, muß jedoch zu dieser Anwendung, um sie heller zu machen, mit Kreide versetzt werden. Die damit angestrichenen Wände zeigen dann ein viel angenehmeres Aussehen, als solche, die mit anderen glänzenden, grellen und rein roten Farben bemalt sind. Auch wird die Farbe mit der Zeit noch schöner, vielleicht, weil die Kreide nachträglich auf die Kupferverbindung verändernd einwirkt.

E. Rote Eisenoxydfarben.

Venetianer Rot. Indianer Rot. Eisenoxyde.

Wie bei den Erdfarben bereits ausgeführt, sind die Eisenoxyde Farben von gelben, roten und braunroten Nüancen. Viele Eisenoxydfarben werden auch *auf nassem Wege* hergestellt. Bei vielen Zweigen der Metallindustrie erhält man nämlich Eisenlösungen als Abfallprodukte, sei es in Form von Oxydul- oder von Oxydsalzen, die man mit Vorteil auf Eisenoxydfarben verarbeitet.

Um aus *Eisenvitriollösungen* Eisenoxyde darzustellen, trägt man in eine kochende Sodalösung die entsprechende Menge der Eisenvitriollauge ein und setzt den entstandenen grünlichen Niederschlag behufs Oxydation der Luft aus. Nach dem Trocknen wird derselbe geglüht und ergibt je nach der Glüh-

temperatur Eisenoxyde von verschiedener Färbung. Nach Vogel erhält man ein besonders feuriges Eisenoxyd durch Fällen einer siedenden Eisenvitriollösung mit Oxalsäure und Glühen des erhaltenen Niederschlages auf 200°.

Die Eisenoxydsalze werden in ähnlicher Weise verarbeitet, indem man das Eisenoxydhydrat mittels Alkali (Soda, Kalk usw.) ausfällt. Wenn man schwefelsaures Eisenoxyd mittels Kalkmilch ausfällt, so enthält der Niederschlag neben Eisenoxydhydrat auch Gips. Eine ausgiebige Quelle bieten die in der Schwefelsäurefabrikation benutzten Kiese, deren Abbrände mit Kochsalz behandelt werden, wodurch Eisen und Kupfer in Chloride übergeführt werden. Aus der Lösung wird dann das letztere mittels Eisen ausgeschieden und die Eisensalzlösung durch Kalkmilch ausgefällt und auf Eisenoxyd verarbeitet. Je nach der Brenndauer des Eisenoxyds erhält man verschiedene Farbenabstufungen. Für Venetianer Rot wird gelinde Glühhitze und etwa 8 Stunden Brenndauer, für Indianer Rot 12 Stunden Brenndauer, für Purpurrot 16 Stunden Brenndauer angewandt.

Die Eisenoxydfarben sind nicht nur sehr billig, sondern besitzen auch eine außerordentliche Beständigkeit und Deckkraft. Sie lassen sich außerdem mit allen anderen Mineralfarben vermischen.

F. Rote Kobaltfarben.

1. Viertel-arsenigsaures Kobaltoxydul, $As_2O_3, 4\,CoO$ oder $CoO, Co_3(AsO_3)_2$.

Mehrere in Wasser unlösliche Kobaltoxydulverbindungen haben eine rosenrote oder violettrote Farbe. Wenn man Chaux métallique des Handels (arsensaures Kobaltoxydul), das eine violette ungleichartige Farbe besitzt, oder den ebenso gefärbten Niederschlag, welcher durch Fällen eines in Wasser löslichen Kobaltsalzes mit wässerigem arsenigsaurem Kali oder Natron erhalten wird, längere Zeit einer sehr starken Glühhitze aussetzt, so bildet sich eine äußerlich violett erscheinende Masse, welche jedoch zerrieben ein rosenrotes Pulver bildet, dessen Farbe um so schöner wird, je länger und feiner man jene Masse zerreibt. Diese übrigens giftige Farbe kommt freilich teurer, als viel intensivere Krapp- und andere Lacke, ist aber viel haltbarer als letztere, da sie nicht verbleicht.

Gentele hat die Farbe durch Schmelzen von Chaux métallique mit wenig Borax im Porzellanofen in schönen violetten, rhombischen Säulen von obiger Zusammensetzung erhalten, welche beim Zerreiben ebenfalls das erwähnte rosenrote Pulver gaben. Auch durch Schmelzen von Kobaltgrau (Kobaltarseniosulfür) mit Pottasche läßt sich das arsenigsaure Kobalt als sehr schönes Rot darstellen, das namentlich in England viel verwendet wird.

2. Kobaltrosa. Phosphorsaures Kobaltoxydul.

Man erhält diese Farbe nach Salvetat durch Fällung eines Kobaltoxydulsalzes mit Natriumphosphat. Der schön rosenrote Niederschlag nimmt beim vorsichtigen Erhitzen eine violettrote Färbung an.

3. Kobalt-Magnesiarot.

Wenn man Magnesia oder kohlensaure Magnesia mit einem Kobaltsalz vermischt und glüht, so erhält man schöne rosenrote Farben, die sehr haltbar sind. Die Feuergase müssen beim Glühen möglichst von dem Inhalt des Tiegels ferngehalten werden, wenn man feine Nüancen erhalten will.

G. Rote Antimonfarben.

Antimonzinnober, Sb_2OS_2 oder $Sb_2O_3, 2\,Sb_2S_3$.
Antimonoxysulfuret.

Diese in ihrer Konstitution der antimonigen Säure entsprechende Verbindung, in welcher aber von 3 Atomen Sauerstoff 2 Atome durch Schwefel ersetzt sind, ist eine sehr schöne, dem Zinnober ähnliche rote Farbe. Zur Darstellung derselben wird die Lösung von 25 Tln. Antimonchlorür in 200 Tln. Wasser mit einer Lösung von 30 Tln. unterschwefligsaurem Natron in 300 Tln. Wasser aufgekocht, wobei sich die Farbe sogleich als sammetartiges Pulver abscheidet. Man erhält sie ferner, wenn man weinsaures Antimonoxydkali (Brechweinstein) mit unterschwefligsaurem Natron und Salzsäure kocht.

Die Farbe ist haltbar an Luft und Licht, verändert sich auch nicht durch Einwirkung schwacher organischer Säuren und durch deren saure Salze, z. B. Weinstein und saures oxalsaures Kali; aber sie wird durch Salz- und Salpetersäure sowie von Chromsäure zersetzt, und Alkalien, sogar kohlensaures Natron, verwandeln sie in rotbraun gefärbten Kermes. Durch diese Reaktionen unterscheidet sie sich vom Zinnober, ebenso durch abweichendes Verhalten beim Glühen, wobei sie schwarz wird und sich nicht wie der Zinnober verflüchtigt. Vom Chromrot unterscheidet sie sich dadurch, daß sie nicht wie jenes in starker Kalilauge völlig löslich ist. Essigsäure verwandelt die Farbe des Chromrots allmählich in Gelb, läßt aber die Farbe des Zinnobers und Antimonzinnobers ungeändert. Auf diese Weise lassen sich die genannten drei ähnlichen Farben voneinander ohne Schwierigkeit unterscheiden, jedoch bei geübtem Auge auch schon äußerlich durch Nüance und Korn.

H. Goldpurpur.

Diese von Cassius entdeckte Farbe findet lediglich in der Porzellanmalerei Verwendung. Ein hellfarbiger Purpur wird nach Wächter erhalten,

wenn man 5 g Zinn in Königswasser löst, zur Trockne abdampft, mit 2 g Zinnchlorür vermischt und auf 10 Liter stellt. Diese Flüssigkeit wird mit einer Lösung von 0,5 g Gold in Königswasser zersetzt und sofort mit 50 g Ammoniak neutralisiert, wonach sich aus der dunkelroten Flüssigkeit das Purpur nach und nach ausscheidet.

IV. Violette Farben.

1. Manganviolett. Nürnberger Violett.

Diese Farbe besteht aus phosphorsaurem Manganoxyd. Man schmilzt reinen Braunstein mit glasiger Phosphorsäure, kocht die Schmelze mit Ammoniumcarbonat aus und verdampft die filtrierte Flüssigkeit zur Trockne. Der Rückstand wird abermals geschmolzen und mit Wasser ausgekocht, wonach ein schön violettes Pulver zurückbleibt. Wird dem Braunstein Eisenoxydverbindung zugesetzt, so erhält man mehr ins Blaue spielende Violetts. Alle diese Farben sind sehr haltbar.

2. Chromviolett. Chrombronze.

Diese außerordentlich schöne, metallglänzende Farbe wird im Papierdruck und auch im Zeugdruck angewendet und zeichnet sich durch große Beständigkeit aus. Chromviolett ist das Chromchlorid, $Cr\,Cl_3$, in violetter, wasserunlöslicher Modifikation. Sobald es aber auch nur eine Spur von Chromchlorür enthält, wird es grün und wasserlöslich, und daher an feuchter Luft zersetzlich. Zur Darstellung wird das reine Chromoxyd mit Stärkemehl und Wasser angeteigt und zu kleinen Kugeln geformt, die man in einem Tiegel bis zur Weißglut erhitzt. Der aus Chromoxyd und Kohle bestehende Rückstand wird in einen Tiegel gebracht, der in einem Schmelzofen steht und in dessen Boden ein Porzellanrohr angekittet ist, das durch den Aschenfall geht und mit einem Chlorentwickelungsapparat in Verbindung steht. Auf diesen Tiegel wird ein größerer aufgesetzt und dient als Vorlage für das sublimierende Chromchlorid. Man erhitzt den unteren Tiegel bis zum lebhaften Glühen und leitet trockenes Chlor ein, läßt dann erkalten, wobei ein schwacher Chlorstrom weiter zugeleitet wird. Löst sich eine Probe von Chromchlorid nicht in Wasser, so kann man das Ganze auswaschen, in widrigem Falle muß es nochmals unter Chlorzuleitung geglüht werden.

3. Zinnviolett. Minerallack.

Dasselbe wird erhalten durch Glühen eines Gemenges aus 100 Tln. Zinnoxyd und 2 Tln. Chromoxyd. Die Farbe eignet sich wegen ihrer Beständigkeit sowohl für Porzellanmalerei wie für den Tapetendruck.

4. Kupferviolett. Guyards Violett.

Man fällt eine Lösung von Kupferammoniumsulfat mit Ferrocyankalium und glüht den erhaltenen Niederschlag bei etwa 170°. Bei höherer Hitze wird die Farbe bläulicher. Die Farbe ist gegen Säuren und Alkalien beständig und besitzt große Deckkraft.

V. Braune Farben.

Bei der großen Anzahl natürlich vorkommender und deshalb bereits unter den Erdfarben aufgeführter brauner Mineralfarben, wie Umbra, braune Ocker, Rehbraun, Samtbraun, Manganbraun, Kastanienbraun usw., deren Menge noch durch ihre mittels abweichenden Calcinationsverfahren leicht zu erzielenden Nüancen beträchtlich vermehrt wird, erscheint die Darstellung künstlicher brauner Mineralfarben um so weniger nutzbringend, als jene natürlichen Mineralfarben bei meist vortrefflichen Eigenschaften zugleich verhältnismäßig billig sind. Doch möchte ich hier auf folgende Verbindungen aufmerksam machen, die unter Umständen wohl als braune Farben angewendet werden könnten.

Durch Mischen roter, gelber, schwarzer und blauer Farben lassen sich braune herstellen, und die braunen Farben können durch jene Beimischungen nüanciert werden. Das erstere wird selten, höchstens vom Maler selbst ausgeführt, das letztere geschieht in Fabriken zuweilen bei Erdfarben. Die Art und Menge des Zusatzes behufs Erzielung einer Nüance ist jedesmal durch speziellen, am zweckmäßigsten zunächst im kleinen anzustellenden Versuch zu ermitteln.

A. Braune Eisenoxydfarben.

1. Basisch chromsaures Eisenoxyd-Chromoxyd.

Der Niederschlag, den neutrales chromsaures Kali in einer Lösung von Eisenvitriol hervorbringt, ist sehr schön braun. Er deckt so außerordentlich, daß er mit sehr viel Kreide versetzt werden kann, um noch sehr satte Anstriche mit Wasser und Öl zu geben. Beim Erhitzen geht er in ein noch dunkleres Braun über. Durch Beimischung von Blau liefert er sehr schöne oliven- und bronzegrüne Farbschattierungen, wie sie die Umbra oder Rehbraune selten liefern.

2. Eisenbraun.

Durch Mischen von 100 Tln. fein geschlämmtem gelbem Ocker mit 5 Tln. Kochsalz und Glühen erhält man ein je nach der Glühhitze mehr oder minder dunkelbraunes Produkt, welches bei aller Billigkeit außerordentlich dauerhaft ist.

3. Berlinerbraun. Preußischbraun.

Man erhält diese Farbe durch Glühen von Berlinerblau unter Luftzutritt. Die Farbe ist durchsichtig, trocknet rasch und ist sehr haltbar.

B. Braune Kupferoxydfarben.

1. Chrombraun. Basisch chromsaures Kupferoxyd.

Der Niederschlag, welchen neutrales chromsaures Kali mit Kupferoxyd erzeugt, ist von mehr rotbrauner Farbe als der von chromsaurem Eisenoxyd-Chromoxyd. Nach dem Glühen wird er schwarz, ändert aber seine Farbe beim Zerreiben, indem er hierbei eine grünlichbraune Nüance annimmt. Zur Darstellung von Chrombraun wird eine Lösung von 10 Tln. Kaliumbichromat in 20 Tln. Wasser zum Sieden erhitzt und mit 13,5 Tln. festem Kupferchlorid versetzt, dann trägt man nach und nach 10 Tle. Kristallsoda, in Wasser gelöst, ein, bis kein Aufbrausen mehr stattfindet. Der schön braune Niederschlag wird mit Wasser gewaschen und ergibt eine sehr beständige Farbe von warmem Ton.

2. Kupferbraun.

Man vermischt die Lösungen von 2 Tln. Kupfervitriol und 1 Tl. Magnesiumsulfat und fällt sie mit konzentrierter Pottaschelösung, solange noch Niederschlag entsteht. Derselbe wird getrocknet und geglüht. Mehr braunrote Töne werden erhalten durch Ausfällung von Kupfervitriol, Alaun und Eisenvitriol mit Pottasche und Glühen des Niederschlages.

3. Hatchetbraun.

Dasselbe wird für Holzanstriche ziemlich viel angewendet. Es wird dargestellt durch Ausfällung von Kupfersalzen mit gelbem Blutlaugensalz; je nachdem man das Kupfersalz mit überschüssigem Blutlaugensalz zusammenbringt oder umgekehrt, entstehen Verbindungen von abweichendem Farbton.

C. Braune Manganfarben.

Diese Farben sind Gemische von Manganoxyden in verschiedenen Oxydationsstufen.

Durch Glühen aller Arten von Braunstein erhält man braunes Manganoxyduloxyd. Zur Herstellung brauner Manganfarben auf solche Weise wird man aber der Kosten wegen nur geringhaltige Braunsteine benutzen können. Die reineren Braunsteine geben zwar beim Glühen sehr tiefe Farben, sind aber zu anderen technischen Zwecken viel vorteilhafter zu verwerten. Die meisten Umbra sind, wie dort erwähnt, manganhaltige Farben, ebenso viele

Braunocker. Sollen Braune durch Glühen von Braunsteinarten dargestellt werden, so wird das Calcinieren vor dem Pulverisieren und Mahlen vorgenommen.

Die sogenannten Manganbraune, Braunsteinbraune, mineralische Bister, werden dargestellt, indem man z. B. Manganvitriol mit Natronlauge ausfällt und den Niederschlag von Manganoxydulhydrat an der Luft sich oxydieren läßt. Gewöhnlich werden hierzu die Rückstände der Chlorkalkfabrikation, vorwiegend aus Manganchlorür bestehend, verwendet, indem man sie mit unterchlorigsaurem Natron versetzt, bis der entstehende Niederschlag von Mangansuperoxyd seine Farbe nicht mehr ändert; er wird dann mit sehr verdünnter Schwefelsäure ausgewaschen und getrocknet. Einige fällen Mangansalze in der Siedehitze mit Bichromat und erhalten dabei einen tiefbraunen Niederschlag, wahrscheinlich ein Gemisch von chromsaurem Mangan mit Manganperoxyd.

Die Manganfarben sind sehr beständig, besitzen aber den Nachteil, sehr rasch zu trocknen, so daß sie eigentlich zu den Siccativen gerechnet werden können.

D. Braune Bleifarben.

Wird Mennige mit Salpetersäure behandelt, so löst sich eine gewisse Menge derselben auf, während der Rückstand aus tiefbraunem Bleisuperoxyd besteht, der sich als billige Farbe gut eignet.

E. Braune Kobaltfarben.

Die Kobaltbraune werden hergestellt, indem man dem zur Bereitung von blauen Kobaltfarben dienenden Gemisch von Tonerde und Kobaltsalzen Eisenoxyd zusetzt und glüht. Es wird z. B. Kobaltsulfat, Ammoniakalaun und Eisenvitriol geglüht, wobei jedoch die erforderliche Glühtemperatur eine sehr hohe ist. Bei weit niedrigerer Hitze arbeitet man mit einem Gemenge von 5 Tln. Kobaltoxydulhydrat, 25 Tln. Ammoniakalaun und Eisenchlorid, wobei die Nüance um so weniger violettblau ausfällt, je mehr Eisensalz man verwendet. Um den Zutritt von reduzierenden Feuergasen zu dem Tiegelinhalt unschädlich zu machen, wurde von Bersch vorgeschlagen, auf dem Boden Braunstein auszubreiten und mit Glaspulver zu bedecken, woraus sich beim Glühen Sauerstoff entwickelt.

F. Braune Kohlenstofffarben.

Bister. Rußbraun.

Wenn man Ruß z. B. aus Buchenholz bei recht niedriger Temperatur erzeugt, so bildet sich der sogenannte Glanzruß, der aus Kohlenstoff nebst

Produkten der trockenen Destillation besteht; derselbe wird mit Wasser ausgekocht und auf einer Naßmühle gemahlen, bis alle löslichen Stoffe entfernt sind; der Rückstand wird dann dem Schlämmprozeß unterworfen. Bister besitzt einen warmen Ton mit schwach gelblichem Stich und ist als Wasserfarbe sehr gut verwendbar.

VI. Schwarze Farben.

Das färbende Prinzip fast aller zum Malen oder Anstreichen verwendeten Farben ist der Kohlenstoff. Unter den Erdfarben sind diejenigen kohlenstoffhaltigen schwarzen Farben besprochen, welche fertig gebildet im Mineralreich vorkommen und nur einer mechanischen Aufarbeitung bedürfen.

Die hier abzuhandelnden künstlichen schwarzen Malerfarben bestehen fast ausschließlich aus amorphem Kohlenstoff und sind, wenn auch der letztere vorwiegend der organischen Natur entnommen wird, gleichwohl vermöge ihrer alles Organische beseitigenden Zubereitung als künstliche Mineralfarben anzusehen.

Man erhält diese schwarzen Farben auf zweifache Weise, nämlich 1. durch Erhitzung kohlenstoffreicher organischer Körper bei Luftabschluß (Verkohlung, trockene Destillation) und Benutzung der zurückbleibenden Kohle (Holzkohle, Knochenkohle), oder 2. durch unvollständige, d. h. bei ungenügendem Luftzutritt bewirkte Verbrennung harziger, öliger oder kampferartiger Körper mit hohem Kohlenstoffgehalt, und durch Benutzung des aus dem Rauch bei dessen Abkühlung sich abscheidenden fein zerteilten Kohlenstoffs (Ruß). Hieraus ergeben sich entweder A. als Verkohlungsprodukte oder B. als Rußschwarze die nachfolgenden Farben.

A. Verkohlungsprodukte.

1. Kohle von Hölzern. Holzkohle.

Sie wird durch Verkohlung der verschiedenen Hölzer in verschlossenen eisernen Gefäßen oder in Meilern erhalten, ist porös und von glänzend schwarzer Farbe. Die Rinde der Hölzer, sowie ausgelaugte Gerberlohe gibt gleichfalls ein tiefschwarzes, jedoch weniger glänzendes Verkohlungsprodukt. Höchst fein gemahlen geben diese Kohlen eine schwarze glanzlose Farbe, welche allerdings zu ordinärem Anstrich sehr brauchbar ist. Im Vergleich mit reinem Ruß hat sie zwar eine geringere Deckkraft, weil in letzterem die Kohle viel feiner verteilt ist, und ein so zarter Anstrich wie mit Ruß ist damit nicht zu erzielen, aber die Farbe hat andererseits die gute Eigenschaft, daß sie rein schwarz erscheint. Mischt man dieses Kohlenschwarz mit weißen Körpern, z. B. Bleiweiß, Kreide, so erhält man ein reines, oder etwas ins Bläuliche nüancierendes, nicht

aber ein bräunliches oder fuchsiges Grau, wie es bei Anwendung von Rußen der Fall zu sein pflegt. Ein solches Grau verdient daher den Vorzug, z. B. bei der Applikation auf Tapeten, da es hier von angenehmer Wirkung ist, während das Rußgrau einen unangenehmen, bräunlichen Ton geben würde.

Das Kohlenschwarz kommt jetzt in großen Quantitäten unter dem Namen schwedischer Ruß in den Handel, und es werden in Schweden jährlich wenigstens 10 000 Ztr. fabriziert und nach Rußland, Deutschland und Holland versendet, wo es als Ölfarbe zum Schiffsanstrich, zum Anstrich eisenblecherner Dächer, von Blechröhren, Dachrinnen und Dachröhren eine immer ausgedehntere Anwendung gefunden hat.

Die Fabrikation des Kohlenschwarzes erfordert zu einem vorteilhaften Betriebe außer billiger Kohle aus irgend einer Holzart (auch sandfreie Torfkohle ist anwendbar) eine bedeutende und dabei doch wohlfeile mechanische Kraft, am besten Wasserkraft, welche auch in Schweden immer angewendet wird. Zum Pulverisieren und Mahlen der Kohle benutzt man immer die in Bd. I beschriebenen, auch zum Mahlen der Kohle für Schießpulver dienenden Rollfässer mit Kugeln, welche zu diesem Behuf ganz aus Eisen angefertigt und neben der Kohle mit eisernen Kugeln von etwa 3 bis 4 cm Durchmesser beschickt werden.

2. Frankfurter Schwarz. Noire de Vigne. Rebenschwarz.

Die Farbe wird in den Weinländern durch Verkohlung verschiedener, von dem Weinstocke und Weine herrührender Rohmaterialien gewonnen. Hierzu dient namentlich die beim Lagern des Mostes sich absetzende Weinhefe. Der trübe, flüssige Rückstand, welcher beim Abzapfen des geklärten Weines auf andere Fässer bleibt, wird zur Gewinnung des darin enthaltenen Weines in einfachen Destillierblasen erhitzt, wobei der sogenannte Weinbranntwein übergeht. Die zurückbleibende dicke Masse bringt man, nötigenfalls nach vorgängigem Abdampfen in eisernen Kesseln, in irdene Töpfe oder eiserne Zylinder, deren Deckel bis auf eine kleine Öffnung lutiert ist, erhitzt sie darauf in einem nach Art der Töpfer- oder Ultramarineöfen konstruierten Ofen so lange, bis keine Flammen oder brennbare Gase mehr aus der Deckelöffnung hervordringen, und verschließt nun den Ofen, so daß die Feuerung erlischt. In den Tiegeln oder Zylindern bleibt dann eine sehr milde und lose Kohle zurück, die nur gewaschen und getrocknet zu werden braucht, um ein vorzügliches Frankfurter Schwarz zu geben. Zum Verkohlen jener abdestillierten Weinhefe dienen auch vorteilhaft eiserne Kessel, mit Deckel und Ableitungsrohr für Dämpfe und Gase versehen. In denselben wird die Hefe zuerst offen abgedampft, dann nach Aufsetzung des Deckels bei stärkerer Hitze verkohlt, bis keine Gase mehr entweichen. Infolge des Weinsteingehaltes der Weinhefe ist die zurückbleibende

feinverteilte Kohle pottaschehaltig. Bei Fabrikation des Frankfurter Schwarzes im Großen lohnt sich daher die Gewinnung dieser Pottasche durch Auslaugen der Kohle. Ferner enthält das Frankfurter Schwarz, herrührend aus dem weinsauren Kalk der Weinhefe, eine geringe Menge kohlensauren Kalk, der jedoch die Farbe nicht beeinträchtigt und welcher daher nicht daraus entfernt wird, obgleich dies durch Extraktion mit Salzsäure leicht geschehen könnte.

Geringere Sorten Frankfurter Schwarz werden noch durch Verkohlung von Weintrestern und Rebenabschnitten oder von Rebenholz und Rebenzweigen gewonnen. Diese Kohle bedarf dann noch des Mahlens auf nassen Mühlen oder in Rollfässern wie vorhin die Holzkohle, von der sie sich nur dadurch unterscheidet, daß sie leichter zerreiblich ist, also ein weit feiner zerteiltes, zarteres Produkt gibt. Gemenge von dem letzteren Schwarz mit dem feineren aus der Weinhefe bilden die verschiedenen Sorten des im Handel vorkommenden Frankfurter Schwarzes.

Alle diese Schwarze geben mit Bleiweiß ein reines, etwas ins Bläuliche fallendes Grau, wie die Holzkohle. Von der letzteren unterscheiden sie sich in der Anwendung als Farbe überhaupt nur durch eine größere Deckfähigkeit, welche auf der schon erwähnten feineren Beschaffenheit ihres Pulvers beruht. Sie werden wegen ihrer tief schwarzen Farbe und sonstigen körperlichen Eigenschaften außer anderem auch für den Kupferdruck angewendet. Für den gewöhnlichen Buchdruck scheinen sie weniger geeignet zu sein.

3. Elfenbeinschwarz. Beinschwarz (Knochenkohle).

Diese beiden Schwarze, welche gegenwärtig ganz dasselbe, nämlich verkohlte und feingemahlene Knochen sind, wurden lange Zeit als Farbe häufig angewendet, da sie eine gute Deckkraft besitzen. Alle tierischen Knochen geben nach dem Verkohlen eine schwarze Kohle, welche, jedoch nur nach vorgängiger feinster Zerreibung, auch einen glatten Strich annimmt, und schon in dünner Lage tief schwarz ist. Leider ist das Zermahlen der verkohlten Knochen zur Gewinnung einer benutzbaren, d. h. genügend feinen schwarzen Farbe infolge der für den Großbetrieb erforderlichen erheblichen mechanischen Kraft zu kostspielig, so daß zur Zeit das Beinschwarz nur noch für besondere Zwecke als Malerfarbe im beschränkten Maße bereitet und angewendet wird.

Die Verkohlung der Knochen zur Beinschwarzgewinnung kann auf verschiedene Weise erfolgen. Im Kleinen werden gußeiserne oder auch tönerne Töpfe mit gewaschenen, sandfreien Knochen gefüllt und gut bedeckt und lutiert in einer kleinen Ofeneinrichtung so lange erhitzt, bis keine entzündbaren Dämpfe mehr hervorbrechen. Wenn hierbei durch guten Verschluß der Töpfe jeder Luftzutritt abgehalten wird, so erscheinen die verkohlten Knochen nach dem Erkalten in ihrer ganzen Substanz gleich schwarz gefärbt bei ungeänderter äußerer

Form. Ähnlich, aber im größeren Maße erfolgt die gleichzeitige Erhitzung vieler Zylinder oder Töpfe in Öfen von der Einrichtung der Töpferöfen, in denen die Töpfe von gleicher Größe so aufeinander gestellt werden, daß die unteren durch die oberen bedeckt und nur die ganz obersten mit Deckeln geschlossen werden. Die Heizung, welche teilweise durch die aus den Töpfen sich entwickelnden brennenden Gase selbst bewirkt wird, ist einzustellen, sobald letztere nicht mehr auftreten. Dann wird zur Vermeidung jedes Luftzutritts selbst der Schornstein des Ofens geschlossen, und es erfolgt nach Entleeren der erkalteten Töpfe deren Beschickung aufs Neue. Sofern hierbei die Destillationsprodukte verbrannt werden, also ohne jeden belästigenden Geruch verschwinden, ist diese Verkohlungsmethode auch in der Nähe von Städten oder in diesen selbst zulässig, wo andere, mit Gewinnung der wegen ihres üblen Geruches höchst belästigenden flüchtigen Produkte verbundene Verkohlungsarten nicht geduldet werden.

Behufs Verkohlung der Knochen unter Auffangung der flüchtigen Produkte (kohlensaures Ammoniak, brenzliches Tieröl usw.) erhitzt man die Knochen in Kesseln oder Zylindern, welche eine besondere Feuerung haben und mit schmiedeeisernen Helmen oder beziehungsweise Ableitungsröhren versehen sind, um durch letztere die Destillationsprodukte in eine Reihe erst eiserner oder steinerner, dann hölzerner Gefäße zu leiten und hier zu verdichten.

Die Beinschwarzfabrikation im großen hat gegenwärtig fast den alleinigen Zweck, die zum Läutern des Zuckersaftes bei der Zuckerfabrikation dienende Knochenkohle, eine möglichst harte und feste Kohle von Bohnen- bis Hagelkorngröße zu gewinnen, während nur das davon abfallende feinere Pulver als Beinschwarz zu Malerfarbe Benutzung findet, indem es zu dieser Anwendung noch weiter gemahlen wird. Diese Knochenkohlengewinnung im großen und die damit verbundene anderweitige Produktion, obgleich außerhalb des Gebietes der eigentlichen Farbenfabrikation liegend, soll hier doch in Rücksicht auf manche Berührungspunkte mit der letzteren, sowie deshalb kurz beschrieben werden, weil die Knochenkohle häufig, wie wir früher gesehen haben, zur Läuterung von Salzen für die Farbengewinnung Anwendung findet.

Knochen aller Art werden eingekauft. Diejenigen, welche sehr gallertereich sind, wie die Hornkerne, werden aussortiert und zur Leimfabrikation verwendet. Sie würden wegen ihres geringen Gehaltes an phosphorsaurem Kalk doch nur wenig Beinkohle nach dem Verkohlen hinterlassen. Die übrigen Knochen werden mit Wasserdampf ausgekocht, teils um das darin enthaltene, nach dem Erkalten oben abzuschöpfende Fett zu gewinnen, hauptsächlich aber, um es überhaupt zu beseitigen, weil es die Kohle, welche porös bleiben soll, mit einer Schicht dichterer Kohle, Glanzkohle, überziehen würde.

Die ausgedämpften und scharf getrockneten Knochen werden nun behufs Absonderung der festen Knochenteile von den lockeren unter Kollersteinen ge-

mahlen. Schon nach kurzer Einwirkung der letzteren sind alle porösen Knochenteile, welche auch gallert- oder leimhaltiger sind, zerdrückt und in feines Pulver verwandelt, das durch Absieben von den harten Knochen getrennt wird, um es für sich zu verwenden. Die zurückbleibenden härteren Knochen geben dann bei weiterem Vermahlen oder Zerstampfen ein sehr grobes, zur Herstellung der Läuterungskohle am besten geeignetes Korn.

Das beim ersten Mahlen erfolgende feine Pulver der porösen Knochen wird entweder zur Düngerfabrikation oder zur Leimfabrikation verwendet. Das grobe Korn der härteren Knochen wird dagegen nach sorgfältiger Absiebung ihres beim zweiten Zermahlen abfallenden staubigen Pulvers nach einer der obigen Methoden für sich verkohlt, um so die wertvolle Zuckerläuterungskohle von fester Struktur zu bilden.

Die Hornknochen, sowie das abgesonderte Beinmehl der porösen Knochen werden, sofern man auf Leimfabrikation eingerichtet ist, mit verdünnter Salzsäure übergossen, welche den phosphorsauren Kalk in Zeiträumen von 8 bis 14 Tagen auflöst und die leimgebende Substanz zurückläßt. Diese gibt nach gutem Auswaschen durch Kochen mit Wasser eine Leimgallerte, die zur Darstellung des sogenannten Hornleims oder Knochenleims dient. Aus der salzsauren Lösung fällt man durch Kalkmilch den phosphorsauren Kalk (vgl. Bd. I) und verwendet diesen meistens als Düngemittel, indem man ihn solchen gemahlenen tierischen Überresten, als Horn, Klauen, Wollenhaaren zusetzt, die an sich arm an phosphorsaurem Kalk sind.

Durch das vorbemerkte Absieben der grob gemahlenen harten Knochen wird zwar nur eine geringe Menge feineres Knochenpulver erhalten, aber dieses gibt dann für sich verkohlt und entsprechend fein gemahlen ein Beinschwarz für Maler und Stiefelwichsefabrikanten von ausgezeichneter Qualität, weil es nur matte, nicht von verkohltem Fett beeinträchtigte Kohle enthält. Das alte Renommee des wirklichen gebrannten Elfenbeins als Malerfarbe beruht überhaupt darauf, daß das Elfenbein ein fettfreier harter Knochen ist, wie die Röhrenknochen unserer Haustiere, wie überhaupt feste Knochen, welche alle ein ebenso gutes und schwarzes Produkt liefern.

Nach einem anderen, minder zweckmäßigen Verfahren der Knochenkohlenfabrikation werden die Knochen nach der Abdämpfung des Fettes nicht erst grob gemahlen und ausgesondert, wie vorhin, sondern ohne weiteres gebrannt. Die verkohlten, ganzen Knochen mahlt man unter geriffelten Walzen, um nunmehr erst mittels Absiebung die grobkörnige Läuterungskohle von der anderweit zu verwertenden feineren Kohle zu trennen. Diese Gewinnung hat den Nachteil, daß in der grobkörnigen Kohle auch weniger feste, oft sehr lockere Stücke zurückbleiben, welche von den Walzen nicht getroffen sind. Zugleich gibt das hierbei erhaltene Pulver, weil es von den porösesten, mürbesten Knochen

erfolgt, ein schlechtes Beinschwarz für Malerzwecke, obwohl es bei der Anwendung zur Fabrikation der Stiefelwichse sehr brauchbar ist. Immerhin muß es auch noch feiner gemahlen werden, entweder auf trockenen oder nassen Mühlen, wenn es zu letztgenanntem Behufe oder als Malerfarbe dienlich sein soll.

Das Beinschwarz hat im wesentlichen als Malerfarbe die Eigenschaft der Kohle. Beim Erhitzen unter Luftzutritt verbrennt der Kohlengehalt unter Zurücklassung des phosphorsauren Kalkes, welcher also den Träger der färbenden Kohle bildet (vgl. Bd. I). Ähnliche Produkte, schwarze Kreide, kann man künstlich herstellen. Bildet man kleine Stangen von fettem Pfeifenton von der Form gewöhnlicher Bleifedern, umgibt sie mit Knochenmehl und verkohlt dann letzteres, so nehmen die Stangen eine intensive schwarze Farbe an, indem der Ton dabei ebenso mit Kohle durchdrungen wird, die er aus den Gasen aufnimmt, wie es mit dem phosphorsauren Kalke in den Knochen der Fall ist. Solche Stifte können dann als schwarze Zeichenkreide und schwarze Farbe gebraucht werden.

Ich kann noch hinzufügen, daß manche bituminöse Schiefer, wie der schwedische Alaunschiefer, mittels Verkohlung, welche unter Destillation flüchtiger Öle erfolgt, Rückstände geben, die durch hier leichter als beim Beinschwarz zu bewirkendes Mahlen sehr schöne und deckfähige Farben liefern. Die Benutzung dieser Schiefer zur Farbenbereitung ist aber wohl aus dem Grunde unterblieben, weil die Anzahl der schwarzen Farben schon eine sehr große ist, so daß ein neues, wenn auch billiges Produkt schwer einen den Anlagekosten der Fabrikation äquivalenten Absatz findet.

B. Rußschwarze.

Ruße sind die zartesten und feinsten schwarzen Farben, deren Deckkraft die der vorhergehenden vielmal übertrifft und deren Verteilbarkeit sie so ungemein annehmlich macht. Sobald sie nämlich mit den zum Anstriche erforderlichen Ölen getränkt sind, ist keine größere Kraft nötig, die einzelnen Teile zu trennen, als die, welche die steifen Haare der Pinsel bei ihrem Drucke ausüben können.

Die Darstellung der Ruße, welche bei der großen Verschiedenheit der letzteren auf mannigfach abweichende Weise erfolgt, ist in ihren wesentlichen Zügen folgende:

Die älteste Fabrikation des Rußes scheint auf die Anwendung harzigen Holzes (Kienholzes), sehr harziger Kieferwurzeln, von Harz und der Rückstände vom Pech- und Harzsieden, als Rohmaterial beschränkt gewesen zu sein, und diesen Ruß kann man füglich Holzruß oder Kienruß nennen. In den Kaminen, Röhren, Schornsteinen der gewöhnlichen Feuerungen setzt sich an den Stellen, welche dem Feuer näher liegen, aus dem Rauche eine schwarzbraune,

glänzende, oft weiche und feuchte Masse ab, der Glanzruß, ein Brandharz, welches beim Erwärmen schmilzt und meistens auch brenzliches Öl, flüssige Teerprodukte, Kreosot, Karbolsäure usw. enthält. An den entfernteren, kälteren Stellen jener Röhren wird dagegen ein trockener, staubförmiger, beim Erwärmen nicht schmelzender Ruß, der Flatterruß, abgesetzt. Je ungenügender die Verbrennung ist, je mehr Brennmaterial also zugleich eine trockene Destillation erleidet, desto größer ist die Menge des Glanzrußes und dessen Teergehalt, während bei besserer Verbrennung oft nur der trockene Flatterruß gebildet wird. Von diesen Rußarten ist bisher wenig oder kein Gebrauch gemacht, weil die Rauchabzüge der Feuerungsanlagen, in denen sie sich absetzen, so beschaffen sind, daß bei dem Ablösen des Rußes Mauerwerk und andere mechanische Unreinigkeiten mitfolgen. Die Sammlung des Rußes durch die Schornsteinfeger, die erforderliche Zubereitung desselben durch Ausglühen, Mahlen usw. würde das daraus zu gewinnende Farbenprodukt viel zu teuer machen.

Verbrennt sehr harziges Holz, Harz oder Harzabfälle, wie sie die Pechsiedereien liefern, unter nicht zu geringem Luftzutritt, so wird der Ruß wenig mit teerartigen, wässerigen, kreosothaltigen Stoffen verunreinigt und legt sich an dargebotene kalte Wände als ein höchst feiner, leichter Staub an, den schon eine ganz geringe Luftbewegung verteilbar macht. Es kommt nun darauf an, solche Einrichtungen zu treffen, daß die Verbrennung nach Wunsch geleitet werden kann, daß sich so viel als möglich Ruß in der Verbrennung ausscheidet, daß zum Ansetzen des Rußes ausreichende, dessen nachherige Ablösung leicht gestattende Flächen vorhanden sind, und daß endlich ein die Ausbeute schmälerndes Entweichen von Rußteilen in die Luft vermieden wird.

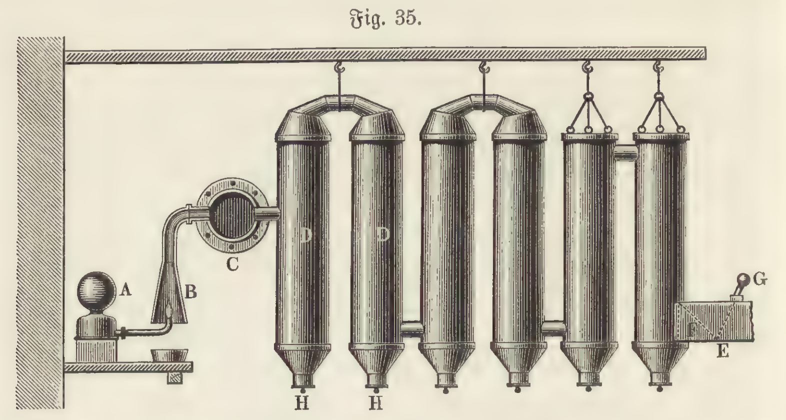
Von alters her benutzt man eine Einrichtung, die diesen Anforderungen entspricht. Man erbaut in einer Ebene auf dem Boden einen Kanal, der wenigstens 4,5 bis 5 m lang ist, aus Ziegelsteinen, oder besser Sandsteinplatten. Der vordere Teil des Kanals wird mit einer Ofentür mit Klappen versehen und dient als Verbrennungsstelle. Der hintere Teil steht mit der sogenannten Rußkammer in Verbindung, deren vier Seitenwände aus Flanell oder ausgespannter Leinwand zusammengesetzt sind, und deren Decke eine vierseitige Pyramide von gleichem Material ist, die aufgespannt und heruntergelassen werden kann. Der Boden dieser, je größer desto besser herzurichtenden Rußkammer besteht entweder aus Brettern, oder ist doch von einem festen Material verfertigt. Ein besonderer Zug geht nicht von der Kammer aus ins Freie, vielmehr müssen die in dieselbe eintretenden Verbrennungsprodukte durch die Poren des Zeuges entweichen, wobei sie dann den Ruß an die Berührungsfläche absetzen. Solcher Kammern können mehrere vorhanden sein, die dann miteinander in Verbindung stehen. Es gibt zwar auch Anstalten, bei denen

die Kammern entweder wegfallen, oder darin ein Zug hergestellt wird, jedoch nicht beim Rußbrennen aus Harz oder harzigem Holze. Bei diesen Anstalten verbindet eine Röhre von Blech oder Leinwand, um Blechreifen genäht, je zwei oder mehrere Kammern, tritt zuletzt in Säcke und von da an ins Freie; es ist dann auch nicht notwendig, daß die Kammern selbst poröse Wände besitzen; jedoch benutzt man immer ein bewegliches Zeug, rauhe Flächen, die nicht verunreinigend wirken, z. B. haarige Felle, an die sich der Ruß leichter anlegt, und weil sie durch Schlagen erschüttert werden können, auch leicht wieder davon abfällt.

Wenn das Rußbrennen beginnt, so wird der gemauerte Kanal erst einige Zeit, etwa 12 Stunden, gelinde erhitzt, nur in der Absicht, um das Anlegen von Ruß an die Kanalwände zu verhindern, da sonst der hier abgesetzte Ruß mit Glanzruß verunreinigt werden und nicht in reiner Beschaffenheit abzulösen sein würde. Auch könnte der Ruß in dem Kanale sich entzünden und die Entzündung in die Kammern fortpflanzen. Alsdann werden die harzhaltigen Materialien, mit Harz betropfte Baumrinden, Harz- oder Pechgrieben, Kienstöcke in kleinen Portionen in den Feuerraum gebracht und angezündet, entweder zu wiederholten Malen im Laufe des Tages oder ununterbrochen. Bei diesem Verbrennen, dessen Leitung schwierig ist, wird einesteils danach gestrebt, daß die Verbrennung lebhaft und mit Flamme erfolgt, und kein wässeriger weißer Rauch unter Verdunstung ätherischen Öls entsteht, andererseits läßt man aber auch die Verbrennung nicht zu heftig werden, weil sonst leicht auch Ruß verbrennen könnte, und man reguliert dies möglichst mittels entsprechender Luftzuführung durch die Klappen der Ofentür. Gewöhnlich kann bei einer Kammer das Abbrennen, nach dessen Beendigung man stets übrigbleibende Kohle herauszuziehen hat, nur auf gewisse Quantitäten für eine bestimmt bemessene Zeit ausgedehnt werden. Bei zu langer Fortsetzung der Verbrennung würde teils der Zug durch den abgesetzten, die Poren der Wände verschließenden Ruß zu sehr geschwächt, teils der Kanal in einem zur Entzündung des Rußes führenden, unzulässigen Grade überhitzt, endlich auch der Rußabsatz bald verringert werden. Daher wird der Verbrennungsprozeß je nach einigen Tagen immer kurze Zeit sistiert, um den Ruß aus den erkalteten Kammern zu entfernen. Das Losmachen des Rußes geschieht durch Klopfen an die Wände. Der leichtere Ruß setzt sich in entlegeneren Teilen der Kammer, also in der Pyramide ab, oder bei mehreren Kammern in der letzten derselben, und wird als feinere Ware für sich gesammelt. Die Ausbeute bei dieser Art des Rußbrennens hängt von dem Gehalte der angewendeten Materialien an Harz und flüchtigem Öle, dann von der Geschicklichkeit in der Leitung der Verbrennung ab, so daß sich schwerlich für so gemischte ungleiche Rohstoffe eine bestimmt berechnete Ausbeute angeben läßt.

Zu dieser Art von Rußbrennerei gehört auch die Bereitung sehr feiner Ruße, wobei als Rohmaterial geradezu flüchtige Öle angewendet werden. Die vorhin erwähnten harzigen Stoffe geben den Ruß hauptsächlich auch nur vermöge ihres mit Flamme brennenden Gehalts an kohlenstoffreichem flüchtigen Öle. Aber bei der Gegenwart des Holzes und dessen wässeriger Teile ist es einesteils nicht zu vermeiden, daß brenzliche Stoffe mitfolgen, die dem Ruße ankleben, und die, wie es scheint, auch seiner Verteilbarkeit im Wege sind, anderenteils folgen Flugasche und feste Stoffe als Staub mit, die ihn verunreinigen. Bei Anwendung der flüchtigen Öle fallen alle diese nachteiligen Einwirkungen weg. Als solche flüchtigen Stoffe dienen die empyreumatischen Öle der trockenen Destillation, welche billig erhalten werden, z. B. Steinkohlen- und Braunkohlenteer, mineralische Teeröle, Paraffinöle, Petroleumrückstände, Erdwachs, Tran, Talg und verschiedene Fette, ranzig gewordene Öle, Terpentinöl, Pechöl usw.

Fig. 35.



Bei Verbrennung dieser Stoffe kann man den Kanal der Kammer ganz weglassen und eine gute Tür in der Kammer anbringen. Man legt von der Tür bis in die Mitte der Kammer eine kleine Schienenbahn, welche einen eisernen Karren leitet, auf den man eine eiserne Pfanne mit dem Öle setzt. Nachdem das Öl vorn bei der Tür angezündet ist, wird der Karren in die Mitte der Kammer geschoben und nach dem Abbrennen des Öles wieder zurückgezogen. Dieses Verfahren setzt man fort, ohne in die Kammer zu gehen, bis man zuletzt den Ruß abklopft und sammelt.

Für Paraffinöle und Petroleumrückstände wird z. B. folgende Einrichtung viel angewendet. Die in der Lampe *A* (Fig. 35) im Schornstein *B* verbrannten Dämpfe treten in die Vorkammer *C* und gehen dann zu Behältern *D* von 5 bis 6 m Höhe und 1 m Durchmesser, in denen eine große Anzahl von Säcken aus dichtem, filzigem Gewebe ausgespannt sind. Durch Öffnen der

Klappen H wird der abgesetzte Ruß mittels Krücken herausgenommen und gleichzeitig dabei sortiert; der Ruß aus den ersten 2 bis 3 Säcken wird für sich gesammelt, weil er noch viel unverbranntes Öl enthält und zur Selbstentzündung Anlaß geben könnte.

Bei so teuren Materialien einerseits und dem hohen Preise andererseits, in welchem feine Ruße stehen, ist selbstredend eine möglichst hohe Ausbeute anzustreben. Die flüchtigen Öle bestehen in der Hauptsache aus Kohlenstoff und Wasserstoff. Ließe sich die Verbrennung derselben so leiten, daß nur der Wasserstoff allein und keine Kohle mit verbrennte, so würde man die größte Ausbeute erhalten. Ganz läßt sich diese Theorie nicht verwirklichen, und man hat in dieser Beziehung bis jetzt nur durch Innehaltung einer möglichst niedrigen Verbrennungstemperatur, durch Kühlhalten der Flamme einige Erfolge erzielt. Indessen ist eine so regulierte Verbrennung schwierig auszuführen und nur bei Ölen anwendbar, die ziemlich rein sind und in Lampen gebrannt werden können, wie Terpentinöl. Für diese schlägt dann Prechtel das allerdings gewiß mit Vorteil ausführbare Verfahren vor, seitlich neben und teils über der Flamme einen großen eisernen Zylinder drehen zu lassen, an den sich der Ruß sofort anlegt. An der anderen Seite des Zylinders streift eine Bürste den angelegten Ruß wieder ab, und der Zylinder kommt wieder kalt an der Flamme an; damit dies auch stets der Fall ist, so kann durch den Zylinder ein Strom kalten Wassers zirkulieren; auch können die Lampen möglicherweise im Zylinder selbst brennen, was wohl noch besser sein würde. Wo gegenwärtig Ruß aus Ölen oder etwa Kampfer verfertigt wird, hält man über ihre Flammen kalte blecherne Schirme, die man wegnimmt, sobald sie warm werden, und durch andere abwechslungsweise ersetzt. Die von den besseren, reinen Ölen erzeugten Ruße, welche von größter Feinheit sind, kommen im Handel unter dem Namen Lampenruße vor, und stehen im Preise 10- bis 20mal so hoch, als die gewöhnlichen Ruße, je nach der Feinheit.

Steinkohlenruß wurde erst in neueren Zeiten dargestellt, ebenso der Ruß von Blätterkohle und sehr harziger Braunkohle oder Torf. Die Rußarten von diesen Materialien stehen in der Qualität dem gewöhnlichen Kienruß aus harzigen Hölzern nicht nach, und obgleich ihre Gewinnung als Hauptprodukt meistens zu kostspielig ist, so werden doch jetzt schon nicht unerhebliche Mengen aus Steinkohle und Schieferkohle gewonnen. In Steinkohlenöfenfeuerungen, auch in Öfen, in denen mit bituminösem Schiefer geheizt wird, wie in den Alaunsiedereien in Schweden, wo die Verbrennung wegen rascher Abkühlung eben nicht vollständig vor sich geht, sammelt sich wie bei Holzfeuerungen gleichfalls ein Ruß, der aber nicht zu Glanzruß wird, weil in diesen Brennmaterialien die harzigen Stoffe bei weitem nicht so reichlich vorhanden sind, und wässerige Dämpfe viel weniger auftreten. Es setzt sich vielmehr ein sehr

lockerer Ruß ab, der in den Schornsteinen zu Boden fällt und wirklich zum Verkaufe gesammelt wird.

Die fabrikmäßige Gewinnung des Steinkohlenrußes ist verbunden, und zwar meistens in der Bedeutung einer Nebenfabrikation, mit der Koksbrennerei aus solchen backenden Kohlen, welche mit einer stark rußenden Flamme brennen. Die Koksöfen sind dabei nur insofern verändert, als man die Verbrennungsgase in eiserne oder ausgemauerte viereckige Kammern treten läßt, von denen mehrere übereinander liegen und aus deren oberster eine weite Röhre in einen Sack mündet, welcher durch eiserne Reifen ausgespannt gehalten wird. Auf der entgegengesetzten Seite verbindet eine eiserne Röhre diesen Sack mit einem zweiten, und so hängt ein ganzes System von Säcken hintereinander, wovon der letzte Sack endlich durch eine Röhre in einen gut ziehenden Schornstein ausmündet; diese Säcke haben an ihrem unteren Teile eine Blechbüchse mit Deckel, der nach außen weggenommen werden kann. Bei diesem System erhält man in den Kammern den gröberen, in den Säcken vom ersten bis zum letzteren immer feineren Ruß, welcher so als Nebenprodukt mit verhältnismäßig geringem Kostenaufwande gewonnen wird.

Wie der Ruß auch erzeugt sein mag, so zeigt es sich, daß er, mit weißen Körpern gemischt, nicht ein reines Grau, sondern ein braunes oder sogenanntes fuchsiges Grau erzeugt. Diejenigen Ruße haben diese Eigenschaft in höherem Grade, welche sich nahe an den Verbrennungsstellen der rußerzeugenden Rohstoffe abgesetzt haben, indem sich dort, wie schon eingangs angedeutet, alle die brenzlichen Stoffe von Harzkonsistenz absetzen, welche im Glanzruß vorherrschen und welche insgesamt eine vorwiegend braun gefärbte Masse bilden. Teils diese Beimischung, teils ein ungenügender Grad der Verteilung, endlich eine Verunreinigung mit Flugstaub und anderen fremden Körpern verringert den Wert des Rußes und verschlechtert seine Farbe.

Um die Ruße von den harzartigen Bestandteilen zu befreien, was den Wert der feinen Ruße sehr erhöht, hat man wohl das braunfärbende Harz mit Lösungsmitteln ausgezogen. Ein solches Lösungsmittel ist Ätzkalilauge, mit welcher der Ruß einige Male auszukochen und dann zu waschen ist, allein die Wirkung ist nicht vollständig, obwohl allerdings der Ruß dadurch eine Verbesserung der Farbe erfährt, dagegen wird derselbe dann zu anderen Zwecken unbrauchbar. Ein ferneres Lösungsmittel ist auch Terpentinöl, allein auch seine Wirkung ist nicht vollständig, wogegen ein Gemisch von Äther und Terpentinöl alles Harz auszieht; aber dieses Mittel ist zu kostspielig, als daß es im Großen angewendet werden könnte. Um das Harz aus dem Ruße auf wohlfeile Weise wegzubringen, gibt es nur ein sicheres, leicht ausführbares und nicht teures Mittel, das darin besteht, denselben in verschlossenen Gefäßen gut durchzuglühen, wobei das Harz sich teils verflüchtigt, teils verkohlt. Man

benutzt dazu mit Vorteil gut gearbeitete, mit genau passenden Deckeln verschließbare Blechbüchsen, welche man in einem Ofen recht langsam zur Rotglühhitze erhitzt. Es ist dabei, um keinen Ruß durch Verbrennen zu verlieren, durchaus notwendig, daß diese Gefäße beinahe luftdicht sind. Zur Sicherheit kann man sie in andere Büchsen setzen, und den Zwischenraum mit feinem Sande ausfüllen, der die ersteren Büchsen einige Zoll umgibt. Der so behandelte Ruß gibt nun ein reines, nicht braun nüanciertes Grau.

Die Bildung von Ruß aus gasförmigen Kohlenwasserstoffen findet in der Art statt, daß die letzteren bei genügend hoher Temperatur unter Abscheidung von Kohlenstoff zerlegt werden. Hierzu sind nur solche Kohlenwasserstoffe befähigt, welche die Kohlenstoffatome mehrfach untereinander gebunden enthalten, während diejenigen mit einfacher Bindung der Kohlenstoffatome unter gleichen Bedingungen zu Wasser und Kohlensäure oxydiert werden. Als die weitaus wichtigsten Rußerzeuger sind das Acetylen und seine Homologen zu bezeichnen, in welchen bekanntlich die Kohlenstoffatome in doppelter Bindung auftreten. Kohlenwasserstoffe mit dreifacher Bindung der Kohlenstoffatome sind in den bisher zur Rußfabrikation verwendeten Gasen in zu geringer Menge vorhanden, als daß ihnen eine größere Wichtigkeit bei der Rußerzeugung zugesprochen werden konnte. In dem in neuerer Zeit der Technik leicht zugänglich gewordenen Acetylen bot sich eine willkommene Gelegenheit, die rußbildende Fähigkeit dieser Klasse von Kohlenwasserstoffen eingehend zu studieren. Hierbei wurde gefunden (D. R.-P. 92801 von Berger und Wirth), daß das aus Calciumcarbid und Wasser entwickelte Acetylen einen Ruß von sehr wertvollen Eigenschaften liefert. Der intensiv leuchtenden Flamme entsteigt der Ruß in dünnem, leicht haftendem Rauche und verdichtet sich an den Wandungen der Auffanggefäße zu äußerst leichten Flocken. Da die Verbrennung des Acetylens von intensiver Wärmeentwickelung begleitet ist, so hat es sich als vorteilhaft erwiesen, dasselbe mit Luft verdünnt zu verbrennen, welche Mischung man am besten in geeignet konstruierten Brennern stattfinden läßt; auch wird die Ausbeute an Ruß durch diese Anordnung wesentlich erhöht. Das Acetylen liefert drei- bis viermal so viel Ruß als gutes Ölgas. Der so gewonnene Ruß ist tief schwarz, ohne einen Stich ins Bräunliche und von sehr guter Deckkraft. In Firnis angerieben, liefert derselbe ein wertvolles Druckschwarz, das durch außerordentliche Tiefe wie durch Reinheit der Nüance ausgezeichnet ist. Da dieser Ruß frei von teerigen Bestandteilen ist, so kann er auch als Wasserfarbe verwendet werden. Sehr vorteilhaft läßt sich das Acetylen mit anderen geeigneten Gasen verbrennen. In dieser Anwendung ist die hauptsächlichste Bedeutung desselben für die Rußfabrikation zu erblicken. Durch Anreicherung mit Acetylen ist es möglich, auch minderwertige Gase für die Rußbereitung verwendbar zu machen. Ölgas und Acetylen, in wechselnden Verhältnissen

verbrannt, ergaben äußerst wertvolle Produkte, welche in ihren Eigenschaften zwischen dem feinsten Ölgas- und Acetylenruß stehen. Als Ersatz für das teure Paraffinöl wird nach dem D. R.-P. 109826 von Thalwitzer einerseits aus geringwertigen, brennbaren Gasen, wie Steinkohlen-Leuchtgas oder gekühlten Hochofen-Gichtgasen, die allein zur Rußfabrikation gänzlich ungeeignet sind, und andererseits aus Benzol- oder ähnlichen Dämpfen ein Gemisch hergestellt, dessen Kohlenstoffgehalt dem Kohlenstoffgehalt von gutem Ölgas annähernd entspricht. Dieses Gemisch wird durch Rohrleitungen den Brennern der zur Darstellung von Ruß dienenden Apparate zugeführt und verbrannt. Um ein Kondensieren der Benzoldämpfe in längeren Rohrleitungen zu verhüten, ist es erforderlich, des Gefäß, in welchem das Gas mit dem Benzoldampf gemischt wird, sowie die Rohrleitungen vom Mischgefäß bis zu dem Ruß erzeugenden Brenner zu heizen, was am besten durch Wasserdampfmäntel erzielt wird, aber auch durch heißes Wasser oder andere Mittel erfolgen kann.

Schneller und Witze soll es gelungen sein (D. R.-P. 74270), durch Anwendung elektrischer Ströme von sehr hoher Spannung, d. h. Ströme von mehreren 1000 Volt, gasförmige, flüssige und feste Kohlenwasserstoffe oder deren Verbindungen zu zersetzen und die Kohle in feinster Zerteilung auszuscheiden. Es ist allerdings zu diesem Zwecke erforderlich, Ströme von 10000 bis 40000 Volt zu verwenden. Die Erfinder verfahren wie folgt: Sie führen die beiden Pole oder Enden elektrischer Leitungen, welche Ströme von der genannten Spannung zuführen, in das Innere des betreffenden, Kohlenwasserstoff enthaltenden Materials hinein, so daß, wie Versuche gezeigt haben, der elektrische Strom sich schließt, ohne daß es notwendig wäre, die Enden der elektrischen Leitung zusammenzuführen. Am vorteilhaftesten haben sich Ströme von 40000 Volt erwiesen. Der elektrische Strom von der angegebenen Spannung durchquert den Zwischenraum, welcher die beiden Leitungsenden trennt; sowohl durch die Flamme, welche sich infolge der entstehenden enormen Wärme bildet, als auch durch die elektrolytische Wirkung des Stromes entsteht eine Zersetzung der Masse, und zwar wird je nach der angewendeten Spannung der Strom mehr oder weniger periodisch mit heftigem Geräusch sich schließen oder ein so rasches Aufeinanderfolgen der einzelnen periodischen Schlüsse stattfinden, daß ein kontinuierlicher Strom überzugehen scheint. Sobald der Zwischenraum sich mit im Entstehen begriffener Kohle gefüllt hat, ist der Strom tatsächlich kontinuierlich. Vor den beschriebenen Wirkungen des Stromes ist offenbar bereits ein beständiges, aber nicht bemerkbares Schließen des Stromes vorhanden, da bereits vorher elektrolytische Wirkungen auftreten. Bei flüssigen Kohlenwasserstoffen tritt zuerst eine elektrolytische Zersetzung unter Entwickelung kleiner Blasen auf, während bei den Gasen ein Überspringen von Funken stattfindet, bis die kontinuierliche Flammenbildung eintritt. Man bringt die zu zersetzenden Kohlen-

wasserstoffe oder die Verbindungen, aus welchen die Kohle auszuscheiden ist, seien dieselben nun gasförmig, flüssig oder fest, in einem Behälter unter, welcher mit zwei Elektroden oder den Enden elektrischer Leitungen ausgerüstet ist. In die Leitung wird dann irgend welcher Stromerzeuger für hohe Spannung eingeschaltet. Man muß das Ganze so einrichten, daß die elektrische Entladung quer durch die Masse der Kohlenwasserstoffe oder deren Verbindungen unter Ausschluß der Luft oder anderer die Verbrennung befördernden Stoffe stattfindet. Wenn man feste Gegenstände behandelt, z. B. Holz, Pech, Harz usw., bildet sich ebenso, wie wenn man vegetabilische oder mineralische Öle, Fette usw. behandelt, gleichzeitig mit fein zerteilter Kohle und den entsprechenden Gasen eine Flüssigkeit, deren Zusammensetzung je nach der Art des Materials wechselt. Der Apparat, in welchem der Prozeß vor sich geht, besitzt an seinem Boden eine Ableitung nach einem Sammelgefäß, das mit einer Pumpe in Verbindung steht, welche die mit Zersetzungsprodukten gemischte Flüssigkeit beständig absaugt und nach einer Dampfpresse drückt. In dem Sammelgefäß setzt sich schon ein Teil des ausgeschiedenen Kohlenstoffs, der Hauptteil aber in der Dampfpresse ab. Die Dampfpresse ist ähnlich einer Filterpresse in Zuckerfabriken; durch den Dampf wird die dem Kohlenstaub noch anhaftende Flüssigkeit von ersterem getrennt und geht durch die Filtertücher hindurch, während der ausgeschiedene Kohlenstoff zwischen denselben zurückgehalten wird. Am Ausgang der Dampfpresse befindet sich wieder ein Sammelgefäß, welches zur Abkühlung der Flüssigkeit dient, welche nun von neuem wieder in den oberen Teil des Zersetzungsapparates eingeführt wird. Hierdurch kann ein beständiger Kreislauf für eine bestimmte Menge von Rohmaterial erzielt werden, in der Weise, daß aller zersetzbare Kohlenstoff ausgeschieden wird, wodurch z. B. aus Rohpetroleum als Zersetzungsprodukt Kienruß gewonnen wird. Um jede Gefahr einer Explosion zu verhüten, welche bei der Zersetzung von flüssigem Kohlenwasserstoff dadurch auftreten kann, daß sich innerhalb der Elektroden die sich stets bildenden Gase ansammeln, werden solche durch eine besondere, im oberen Teil des Apparates einmündende Leitung nach einem Kühler abgeführt und daselbst verdichtet, niedergeschlagen oder sonst in weitere Apparate geleitet behufs sonstiger Verwertung usw. In dem Zersetzungsapparat befindet sich außer den genannten Leitungen noch eine Zuleitung frischen Rohmaterials, welche ebenso wie diejenige für den zeitweiligen Kreislauf dienende Leitung durch Hähne oder Ventil gegen den Apparat abgeschlossen werden kann. Die Anordnung der Elektroden kann hierbei auch auf die verschiedenste Weise bewerkstelligt werden, z. B. es können Flammenbogen in größerer Anzahl zu gleicher Zeit gebildet werden oder auch nur deren wenige. Es können die Elektroden als Platten in horizontaler oder vertikaler Lage oder schief einander gegenübergestellt werden; die Platten können aus Metall oder Kohle und mit oder ohne Rippen gefertigt sein. Die Elek-

trodenplatten können als ebene oder gerade Flächen, ebenso auch als Flächen von Umdrehungskörpern oder Segmenten solcher in der Weise einander gegenübergestellt werden, daß z. B. ein äußerer Zylindermantel einem inneren als Elektrode gegenübersteht usw. Ferner können die Elektrodenplatten fest oder gegeneinander verschiebbar angeordnet werden; letzteres hat den Zweck, das Ansetzen fester Kohlenstoffteile und damit die Bildung von Kurzschlüssen zu vermeiden.

Der Ruß wird meistens als Ölfarbe gebraucht, der aber ein sehr gut trocknender Firnis zugesetzt werden muß. Er erfordert je nach seiner Feinheit 30 bis 50 Proz. Öl, um ihm die Konsistenz eines dicken Teiges zu geben. Statt ihn mit Öl anzureiben, erhitzt man den Firnis und rührt nach und nach den Ruß hinein, bis die Masse ganz steif geworden ist; nach einige Tage langem Stehen wird die steife Masse von selbst wieder flüssig und sie ist nun durch Verdünnung verwendbar, aber man kann sie noch einmal erwärmen und aufs neue Ruß zurühren, wenn man eine Ware erhalten will, die als Schwarz in angeriebener Form verkauft werden soll.

Die Deckkraft der Ruße wie überhaupt aller schwarzen Farben und die Reinheit ihrer Nüance prüft man am besten dadurch, daß man ein gleiches Gewicht mehrerer Sorten, z. B. 2 g, in Öl anreibt und dann die Farbe mit abgewogenen Mengen von Bleiweiß versetzt, bis sie gleich grau sind. Die Deckkraft der geprüften schwarzen Farben verhält sich dann, wie die Menge des zugesetzten Bleiweißes, und die Reinheit des Schwarzes beurteilt man nach der Nüance des Graues, inwieweit sie rein grau, oder mehr oder minder fuchsig ist.

Die trockenen Rußschwarze, wie sie im Handel vorkommen, sind wohl absichtlich nie verfälscht. Denn die reinen und feineren Ruße werden im Vergleich mit den schlechteren, gröberen Sorten unverhältnismäßig höher bezahlt, so daß man behufs Erzielung eines guten und gewinnbringenden Preises weit mehr bemüht ist, den Ruß in möglichster Reinheit zu gewinnen und zu erhalten, als ihn durch Zusätze zu verschlechtern und dadurch unverhältnismäßig im Preise herabzudrücken. Die in den Rußen etwa enthaltenen festen mineralischen Substanzen bestehen vielmehr nur aus zufälligen, von der Fabrikation herrührenden Verunreinigungen, namentlich Aschen- und Staubteilen usw. Will man den Ruß nicht geradezu durch eine Probe unter dem Reibsteine prüfen, wobei gröbere Teile sich fühlbar machen, so kann man eine Quantität Ruß im offenen Porzellantiegel verbrennen und so die etwa vorhandenen mineralischen Stoffe als Verbrennungsrückstand zur weiteren Prüfung unmittelbar für sich gewinnen.

C. Schwarze verschiedenen Ursprungs.

Unter dieses Kapitel fallen sehr heterogene Verfahren und Stoffe, weil es sowohl Rohprodukte, wie auch Abfallstoffe der verschiedensten Industrien gibt,

die eine dunkele bzw. schwarze Farbe besitzen, oder auf diese mit leichter Mühe verarbeitet werden können.

So wird z. B. nach dem Verfahren von Kraußglinz (D. R.-P. Nr. 16 507) ein Schwarz aus dem Scheideschlamm der Zuckerfabriken gewonnen, der sich bei der Scheidung mit Kalk ergibt. Dieser Scheideschlamm wird zuerst getrocknet, dann in eine luftdicht verschließbare Retorte aus Eisen oder Schamotte gebracht und heftig geglüht. Die noch glühende Masse wird hierauf aus der Retorte in ein ebenfalls luftdicht verschlossenes Gefäß gebracht und in diesem langsam erkalten gelassen. Die Masse wird dann gemahlen und nach Bedarf geschlämmt.

Cobley und Gard verwenden (D. R.-P. Nr. 11 185) als Rohmaterial Lederschnitzel, Lederabfälle aller Art, altes Leder und lederne Gegenstände, wie auch tierische Abfälle und Rückstände, welche Leimsubstanz und Gelatine enthalten und gerbsäurehaltige Produkte aller Art, Rinden, Früchte, Blätter und Wurzeln. Diese Substanzen werden mit oder ohne Dampf und alkalische Lösungen aufgelöst, und zwar in zwei verschiedenen Operationen. I. 500 kg Masse usw. werden mit etwa 1600 Ltr. Wasser in einen dichten Behälter eingeführt, Dampf hineingeleitet und die Masse einige Stunden lang erhitzt, ohne daß man es zum Kochen kommen läßt. Diese erste Lauge zieht man in eine Pfanne ab und läßt nochmals Wasser auf die Masse laufen. Dieser setzt man nun etwa 25 kg kaustisches Natron (Ätznatron) oder dessen Äquivalent an kohlensaurem Natron zu, wonach die Masse einige Stunden gekocht und die Flüssigkeit in die Pfanne, in welcher sich die erste Lauge befindet, abgelassen wird. Während dieser zweite Satz kocht, setzt man der ersten Lauge etwa 42 kg Eisenvitriol oder dessen Äquivalent an Eisen, als Eisenchlorid, essigsaures Eisen oder Schwefeleisen-Präzipitat zu, um die Gallogerbsäure zu fällen. Diese schlägt nieder, während der zweite Satz im Kochen ist. Nachdem der zweite Satz oder die Lauge hineingelaufen ist, setzt man weitere 14 kg Eisenvitriol oder eine der vorerwähnten Verbindungen hinzu mit etwas Alaun (nach Belieben), um das Niederschlagen zu vollenden. Nach gehörigem Umrühren läßt man die Masse eine Zeit lang stehen und pumpt sie in eine Filtrierpresse, um das Wasser zu entfernen. Auf diese Weise erhält man das Schwarz in festen Kuchen. Um das nachherige Verschimmeln zu verhindern, setzt man zu jedem Laugeabzug etwa 16 Ltr. schweres Teeröl (die bei der Teerdestillation abfallende Karbol- und Kreosotsäure enthaltende Flüssigkeit) hinzu. II. Man bringt dieselbe Quantität Ledermasse (500 kg und 1600 Ltr. Wasser) in den Behälter und verfährt in derselben Weise wie bei I, nur setzt man etwa 15 kg Ätznatron oder dessen Äquivalent an kohlensaurem Natron und 16 Ltr. schweres Teeröl hinzu und leitet Dampf wie vorher hinein, läßt die Masse einige Stunden langsam abdampfen und zieht sie in die Pfanne ab. Hiernach setzt

man die gleiche Quantität Eisensalze, wie bei I angegeben, zu, dann ein frisches Quantum Wasser von 1600 Ltr., weitere 20 kg Ätznatron und 16 Ltr. Teeröl, kocht die Masse einige Stunden, läßt die Flüssigkeit ab und setzt weitere Eisensalze zu, wie in I angegeben, hierauf behandelt man den Niederschlag wie oben. Dem für Buchdruckerschwärze zu benutzenden Niederschlage setzt man etwas blausaures Kali oder Blauholzabsud oder Extrakt hinzu, um demselben einen Stich ins Blaue oder Violett zu geben. Nach dem Pressen wird die Masse mit Dampf gewaschen, um das Schwarz von allen anhängenden Salzen zu befreien.

Nach dem Zusatzpatent Nr. 14952 derselben Erfinder setzt man zu den Lederabfällen, Schnitzeln oder Spänen eine hinreichende Menge Eisensalz, vorzugsweise Eisenchlorid, je nach dem Gehalt der zu behandelnden Lederabfälle an Gerbsäure. In der Regel werden auf 500 kg Abfälle 30 kg aufgelöstes kristallisiertes Eisenchlorid angewendet. Es wird dann so viel Wasser hinzugesetzt, bis die Abfälle von dem Wasser bedeckt sind, Dampf wird nun eingelassen und das Wasser zum Kochen gebracht. Das Kochen dauert etwa 5 bis 6 Stunden, bis der Inhalt des Kessels in eine schwarze Masse verwandelt ist. Das Kochen kann auch durch direktes Feuer oder mittels Dampfmantels geschehen. Die so erzeugte Masse wird nun abgelassen und mit heißem Wasser oder Dampf gehörig gewaschen. Die ablaufende saure Flüssigkeit wird durch Hinzusetzen von Eisensteinpulver oder Eisenabfällen neutralisiert und kann zum Behandeln einer weiteren Partie Lederabfälle event. nach Zusatz von Eisenchlorid verwendet werden. Die feste Masse wird getrocknet und fein gemahlen. Sie kann statt Ruß zum Herstellen von Buchdruckerschwärze verwendet werden.

Auf einer bemerkenswerten Beobachtung ist das Verfahren von Strobentz und Fried (D. R.-P. Nr. 99229) gegründet. Wenn gewisse Braunkohlen, vorzugsweise Lignite, möglichst feingepulvert mit einer Lösung gewisser Metallsalze, insbesondere mit der Lösung von schwefelsaurem Eisenoxydul, Eisenchlorid und dergl., gemischt werden, am besten in der Art, daß das Gemenge eine feuchte Masse bildet, so verschwindet in kurzer Zeit die braune Farbe der Kohle und geht in eine rein schwarze Farbe über, welche auch beim Trocknen bei höherer Temperatur beständig ist. Die Ursache dieser Reaktion liegt darin, daß die Kohle gewisse organische Verbindungen enthält, welche mit den Metallsalzen schwarze Verbindungen bilden. Es scheint nun die Annahme am wahrscheinlichsten, daß hier schwarze organische Schwefelverbindungen des Eisens entstehen. Die Bildung von schwarzem Schwefeleisen ist ausgeschlossen, da eine solche Verbindung sich sehr bald durch Oxydation zersetzen müßte, während sich diese Schwärze gegen atmosphärische Einflüsse vollkommen widerstandsfähig erweist. Die Bildung von Tanninschwarz

aber erscheint ebenfalls ausgeschlossen, da Gerbstoffverbindungen in den verwendeten Braunkohlen nicht nachzuweisen waren. Eine Hauptbedingung für das Gelingen der Operation ist unter allen Umständen, daß die Braunkohle oder dergl. vor dem Behandeln mit den Metallsalzen auf die erforderliche, möglichst große Feinheit gebracht werde. Mit groben Substanzen sind die Resultate weniger befriedigend, die Qualität des Produktes kann auch durch nachträgliches Mahlen oder Zerkleinern nicht verbessert werden. Das nach diesem Verfahren hergestellte Schwarzpulver ist geeignet zum Ersatz der bisher verwendeten Ruß- und Schwarzpulver. Bei der bekanntlich sehr verschiedenartigen Zusammensetzung des zur Verwendung gelangenden Rohmaterials muß die anzuwendende günstigste Menge des Eisensalzes von Fall zu Fall festgestellt werden. Man erhält z. B. bei Verwendung von ungarischem Lignit ein ausgezeichnetes Schwarz unter Verwendung von 10 kg schwefelsaurem Eisenoxydul für 100 kg Lignit. Der Eisenvitriol wurde in 30 Ltr. Wasser gelöst, mit der Lösung der fein gepulverte Lignit besprengt und im Kollergange gründlich zusammengemischt.

Prüfung der schwarzen Farben.

Zur Prüfung der in Öl angeriebenen schwarzen Farben auf die Natur des darin enthaltenen Schwarzes und auf Zusätze werden erstere einfach im Porzellantiegel verbrannt. Erfolgt ein erheblicher, weißer Verbrennungsrückstand, welcher in starker Salpeter- oder Salzsäure löslich ist, so ergibt sich hieraus mit ziemlicher Sicherheit das Vorhandensein von Beinschwarz. Ist der weiße Rückstand in jenen Säuren unlöslich, so besteht derselbe gewöhnlich aus Schwerspat. Die vorliegende Ölfarbe enthält dann meistens einerseits Ruß, andererseits einen Zusatz von Schwerspat, der bis zum vierfachen Gewichte des Rußes gesteigert werden kann, um Farben zu ordinärem Anstrich von großen Eisen- und Holzflächen, namentlich von Schiffen, eisernen Brücken usw. herzustellen. Bleibt aber ein dunkler gefärbter, überhaupt nicht weiß zu brennender Glührückstand, so liegt ein Mineralschwarz mit gewöhnlichem Kohlenstoff, oder Graphit selbst vor. Den reinen mit Öl angeriebenen Graphit erkennt man an dem besonderen metallähnlichen Glanze dieser Farben.

Gemischte Grüne aus Schwarz. Bronzegrüne.

Wenn man irgend eine schwarze Farbe mit irgend einer gelben, gelbbraunen oder gelbroten Farbe innig mischt, so entsteht immer eine vorherrschend grünliche Farbe. Ist das Schwarz bläulich, und gibt es mit Weiß ein reines, nicht bräunliches Grau, so erzeugt es auch mit Gelb ein reines Grün, welches natürlich um so reiner wird, je reiner andererseits das zugesetzte Gelb ist. Fällt das Schwarz oder Gelb dagegen ins Bräunliche, so entsteht auch ein mehr

bräunliches, ins Kastanienbraune nüancierendes Grün. Von der letzteren Nüance gibt es nun eben so viele leicht herzustellende Variationen, als es verschiedene gelbe oder gelbliche Mineral- oder Erdfarben gibt, die alle hierzu verwendbar sind. Ferner wird die Anzahl dieser Nüancen noch gesteigert und in überwiegendes Grün variiert, wenn man den schwarzen Farben neben einem oder mehreren Gelben noch ein reines Blau zusetzt. Solche Gemische sind die vielen verschiedenen, im Handel vorkommenden Bronzegrüne, deren Farbe von Bräunlichgrün bis zu Grünlichbraun wechselt, und welche auf hundertfältige Art zusammengesetzt werden können. Zu den feineren Sorten verwendet man Holzkohlenschwarz, Blau und helle oder dunkle Chromgelbsorten von Zitronen- bis Orangegelb, aber mit Schwerspat versetzt. Zu ordinären Sorten benutzt man statt der Chromgelbe gelbe Ocker, Rehbraune sowie Umbra, und gibt ihnen durch Zusatz von Blau stets einen grünlichen Stich, der durch Schwarz nur dunkler und schmutziger, aber durch Zusatz von Schwerspat wieder etwas gehoben wird.

Aus dem Verhalten von Schwarz gegen Gelb scheint hervorzugehen, daß reines Schwarz nur ein sehr dunkles Blau ist, das, wenn es noch feiner verteilt werden könnte, vielleicht rein blau erscheinen würde. Andererseits aber, im Einklang hiermit, erzeugen dunkle Blaue, wie Pariserblau, wenn sie so dick in Öl aufgestrichen werden, daß der Grund nicht durchscheint, nur den Eindruck von Schwarz. Man setzt deshalb den Rußen und anderen schwarzen Farben bei der Anwendung oft Pariserblau zu, um die Intensität des Schwarz zu erhöhen. Schwarze Spritlacke werden gegenwärtig durch Auflösen von Indulin oder Nigrosin, beides Teerfarbstoffe, in Schellackfirnis hergestellt. Solcher Lack ist in dünnen Schichten blau, in dicken rein schwarz.

VII. Blaue Farben.

Bei der Herstellung blauer Mineralfarben bedient man sich der Verbindungen des Kupfers, des Kobalts und des Eisens zum Teil als Basen, meist aber in Form von Salzen, die schön gefärbt und naturgemäß unlöslich sein müssen. Außerdem besitzt man im Ultramarin ein schwefelhaltiges Tonerdesilikat von ziemlich komplizierter Zusammensetzung.

A. Blaue Mineralfarben aus Kupferverbindungen.

1. Materialien zu ihrer Darstellung.

a) Kupfervitriol, $CuSO_4 + 5H_2O$.

Die blauen Farben, zu welchen das Kupferoxyd die Grundlage bildet, haben zum Teil eine grünliche Nüance und werden deshalb auch ebenso gut grüne genannt. Zu ihrer Herstellung dient meistens der Kupfervitriol oder

das schwefelsaure Kupferoxyd in Kristallen, welcher im Handel auch den Namen blauer Vitriol, Blaustein, cyprischer Vitriol führt.

Nur selten kommt der Kupfervitriol so rein im Handel vor, wie man ihn zur Fabrikation recht schöner und lebhafter Kupferfarben nötig hat; oft enthält derselbe beträchtliche Mengen von schwefelsaurem Eisenoxydul und Zinkoxyd, ohne daß diese Beimengungen die dunkelblaue Farbe des Kupfervitriols, welche sonst ein Zeichen seiner Reinheit sein soll, beeinträchtigt. Die schädlichste Verunreinigung ist indessen die mit schwefelsaurem Eisenoxydul (Eisenvitriol), und man darf nie einen Kupfervitriol zur Farbenbereitung anwenden, ehe man ihn in dieser Beziehung untersucht hat. Um den Eisengehalt des Kupfervitriols zu bestimmen, wägt man 5 g davon ab, löst diese in einem Becherglase mit Wasser und versetzt die Lösung so lange mit ätzendem Ammoniak, bis der erst entstehende blaue Niederschlag sich völlig wieder gelöst hat und eine dunkelblaue Flüssigkeit entstanden ist. Durch den obigen Ammoniakzusatz wird alles Eisen eines eisenhaltigen Kupfervitriols in Form von unlöslichem Eisenoxydhydrat als ein ockerartiger Niederschlag gefällt, welcher sich in der Flüssigkeit verteilt und bei der dunkelblauen Farbe der letzteren meistens nicht deutlich darin erkannt werden kann, jedoch beim Abfiltrieren der Flüssigkeit sichtbar wird. Man filtriert also die Flüssigkeit durch ein kleines Filter von gewöhnlichem Filtrierpapier, dessen Aschengehalt man kennt, wäscht den darauf zurückbleibenden Niederschlag von Eisenoxydhydrat gut aus, glüht hierauf beides, Niederschlag und Filter, in einem Porzellantiegel bis zum völligen Verbrennen des Filters und wägt den Rückstand in demselben Porzellantiegel. Das Gewicht des Tiegelinhalts, abzüglich des Gewichts der Filterasche, ist dasjenige des sämtlichen in dem Niederschlage vorhandenen Eisenoxyds. Je 1 mg des so erhaltenen Eisenoxyds entspricht dann 3,54 mg Eisenvitriol, die in den angewendeten 5 g Kupfervitriol enthalten sind. Hätte man z. B. aus 5 g Kupfervitriol 7 mg Eisenoxyd, Fe_2O_3, erhalten, so entsprächen diesen 24,78 mg Eisenvitriol, oder der Kupfervitriol enthielte in 100 Gewichtsteilen $\frac{24,78}{50} = 0,495$ Gewichtsteile, d. h. also beinahe $^1/_2$ Proz. Eisenvitriol. Ein solcher Gehalt bezeichnet schon die äußerste Grenze des Zulässigen, und es erscheint nicht ratsam, für Farbenzwecke einen Kupfervitriol mit mehr als $^1/_2$ Proz. Eisenvitriol anzuwenden.

Wird in dem Kupfervitriol außer dem Eisenvitriol noch Zinkvitriol vermutet, so wird zur Nachweisung des Zinks die bei der obigen Prüfung auf Eisen erhaltene ammoniakalische, blaue, von dem Niederschlage abfiltrierte Flüssigkeit folgendermaßen weiter untersucht. Man fügt derselben etwas reines Ätzkali hinzu und kocht, wobei unter Verflüchtigung des Ammoniaks die blaue Farbe nach und nach verschwindet, das Kupferoxyd gefällt wird, während das vorhandene Zinkoxyd gelöst bleibt. Man filtriert die farblose Flüssigkeit vom

Kupferoxyd ab und sammelt sie mit dem Waschwasser in einem Becherglase. Gibt dieselbe nun mit Schwefelwasserstoffgas keinen Niederschlag, so ist der Kupfervitriol frei von Zinkvitriol. Entsteht aber eine weiße Trübung, so enthält er auch den letzteren. Ist der Zinkgehalt so groß, daß die Menge des Niederschlages bei fortgesetztem Einleiten von Schwefelwasserstoffgas noch zunimmt, so ist der Kupfervitriol zu verwerfen. Wenn auch der Zinkvitriol die Qualität der dargestellten Farben nicht in dem Maße beeinträchtigt, wie der Eisenvitriol, so macht er die Farben doch heller, und man würde beim Einkaufe statt vollständig verwertbaren Kupfervitriols einen Teil unverwertbaren Zinkvitriols mit bezahlen.

Da der Kupfervitriol überhaupt selten in der für die Farbenbereitung erwünschten Reinheit im Handel vorkommt, so wird derselbe häufig seitens derjenigen Farbenfabriken, welche Farben anfertigen, deren Grundlage Kupferoxyd ist, selbst dargestellt. Es sei auf diese Fabrikation des Kupfervitriols hier etwas näher eingegangen, um die Mängel und Unvollkommenheiten einiger Arbeitsmethoden dabei zeigen und die besseren hervorheben zu können.

Die älteste Methode der Darstellung des Kupfervitriols ist diejenige mittels künstlich gewonnenen Schwefelkupfers. Wie bekannt, verfährt man dabei so, daß man in Reverberieröfen, ähnlich denjenigen, welche man zum Brennen der Mennige verwendet, die aber außerdem durch einen Schieber im Schornsteine noch dicht verschlossen werden können, eine gewisse Menge Kupferabfälle, Kupferasche usw. zum Glühen erhitzt, dann in den Ofen ungefähr $^1/_6$ des Gewichtes vom Kupfer gepulverten Schwefel bringt, und nun den Ofen am Register und allen Türen, letztere durch Verstreichen, verschließt, und das Ganze erkalten läßt. Hierbei verdampft der Schwefel, seine Dämpfe kommen alsbald mit dem glühenden Kupfer in Berührung; es bildet sich unter Feuererscheinung Schwefelkupfer beinahe aus der ganzen Kupfermasse und selten bleibt ein Kern von metallischem Kupfer. Dieses Verfahren ist ziemlich gut und stimmt in allen Fabriken überein, die ihren Kupfervitriol aus Schwefelkupfer darstellen. Um aber das Schwefelkupfer in schwefelsaures Kupferoxyd überzuführen, werden an verschiedenen Orten ganz verschiedene Wege eingeschlagen. In jedem Falle wird dasselbe nun geröstet, um es zu oxydieren; hierzu bedient man sich immer desselben Reverberierofens, worin die Schwefelung vorgenommen ist, nachdem man vorher einen größeren Vorrat von Schwefelkupfer fertiggestellt hat. Man breitet zur Röstung eine dünne Schicht Schwefelkupfer auf den beiden Herden aus, wenn zwei übereinander vorhanden sind, und erhitzt diese längere Zeit, 5 bis 6 Stunden, zu dunklem Rotglühen, worauf die Masse, gewöhnlich noch glühend, in Wasser gezogen, und der Ofen frisch beschickt wird. Der Kupfervitriol, der sich gebildet hat, löst sich dabei in dem Wasser auf, während ein Rest ungelöst bleibt, der wieder der Schwefelung

unterworfen wird. Die blaue Lösung des Kupfervitriols wird entweder ohne weiteres verwendet, oder aber zuvor in bleiernen oder kupfernen Pfannen zur Kristallisation eingedampft.

Die Röstung des Schwefelkupfers bedarf keiner hohen Temperatur, um den Schwefel zu Schwefelsäure und das Kupfer zu Oxyd zu oxydieren. Diejenigen Fabriken, welche das erzeugte Schwefelkupfer, das gröbliche Stücke bildet, in solcher Form zur Röstung in den Ofen bringen, begehen hierin einen großen Mißgriff. Wie nämlich bei jeder Oxydation, so auch hier, steigt ihre Raschheit mit den Berührungspunkten der sich oxydierenden Flächen mit der Luft, und es können bei so stückigem Material deren nicht viele sein; ihre Anzahl wächst aber ungemein und unzählige Male, wenn das erzeugte Schwefelkupfer behufs des Röstens unter Stoßmühlen oder Rollsteinen und durch Sieben erst in ein sehr feines staubartiges Pulver verwandelt wird, das dann auf die vorhin angegebene Weise zu rösten ist, sich aber viel rascher in die schwefelsaure Verbindung verwandelt.

Das erzeugte Schwefelkupfer ist immer Kupfersulfür, d. h. die Schwefelmenge reicht nur hin, wenn aller Schwefel in Schwefelsäure und alles Kupfer in Kupferoxyd verwandelt werden soll, die Hälfte des letzteren in Kupfervitriol überzuführen, während die andere Hälfte des Kupfers als Kupferoxyd zurückbleibt, das dann wieder der Schwefelung, Röstung usw. unterworfen werden muß. Dieses Kupferoxyd ist aber in sehr löslichem und verteiltem Zustande vorhanden, man kann daher aus der ganzen gerösteten Masse sogleich Kupfervitriol erzeugen, wenn man sie mit wasserhaltiger Schwefelsäure kocht, denn diese löst nicht nur den schon gebildeten Kupfervitriol, sondern auch das Kupferoxyd, indem letzteres mit der Schwefelsäure ebenfalls Kupfervitriol bildet, so daß schließlich höchstens ein kleiner Rest des nicht oxydierten Schwefelkupfers oder Kupfers bleibt. Dieser Weg ist offenbar der vorteilhafteste und steht folgender Bereitungsweise in nichts nach.

Diese andere Methode beruht darauf, daß Kupferoxyd oder Kupferasche sich direkt in verdünnter Schwefelsäure auflöst und eine Kupfervitriollösung bildet. Das Kupferoxyd, das zu technischen Zwecken nicht in hinreichender Menge und billig genug als Kupferasche von Kupferschmieden und Kupferhammern aufgekauft und gesammelt werden kann, stellt man sich dann aus altem gebrauchtem Kupfer und Kupferabfällen selbst dar. Man erhitzt die unregelmäßigen Platten und gebogenen Stücke, aus welchen die Abfälle zu bestehen pflegen, in langen Flammöfen bei schwacher Rotglut und hellem Feuer, wodurch das Kupfer verbrennt und sich mit einer Oxydhaut bedeckt. Das so oxydierte Kupfer zieht man nach einiger Zeit glühend heraus in ein Gefäß mit Wasser, in welchem die auf der Oberfläche des Kupfers gebildete Oxydhaut abspringt, bringt dann die Kupferreste wieder in den Ofen zurück und wiederholt

dieses Verfahren so oft, bis alles Kupfer in Kupferasche verwandelt ist. Diese besteht dann noch nicht ganz aus Kupferoxyd, sondern enthält außerdem noch Kupferoxydul, und muß daher noch längere Zeit für sich schwach geglüht werden, damit die Oxydation vollständig wird. Anderenfalls bleibt beim Auflösen in Schwefelsäure das Oxydul als Rückstand, das man doch auch durch nachfolgendes Glühen in Oxyd verwandeln und nachher noch auflösen kann. Beim Glühen darf eine große Hitze nicht angewendet werden, weil sonst das Kupferoxyd schmilzt oder sintert und in diesem Zustande viel schwerer in der Schwefelsäure löslich ist. Diese Methode der Darstellung von Kupfervitriollösungen, welche man durch Abdampfen in Bleipfannen ebenfalls zum Kristallisieren bringen kann, ist einfach und kurz, allein sie erfordert billige Schwefelsäure, die bei der ersteren Methode einem Teile nach aus dem vorhandenen Schwefel kostenlos von selbst erzeugt wird.

Gänzlich zu verwerfen, oder doch nicht vorteilhaft ist aber eine Fabrikation, wie sie zuweilen in Schwefelsäurefabriken ausgeführt wird. In denselben wurden in sehr dicken kupfernen Kesseln Kupferschnitzel oder Kupferabfälle mit sehr konzentrierter Schwefelsäure gekocht, wobei die Oxydation des Kupfers auf Kosten von Schwefelsäure stattfindet, indem diese dabei zum Teil in schweflige Säure zersetzt wird:

$$2\,H_2SO_4 + Cu = CuSO_4 + SO_2 + 2\,H_2O.$$

Die so erhaltene Lösung von Kupfervitriol wird zur Trockne abgedampft, dann der Rückstand in Wasser aufgenommen, und zum Kristallisieren gebracht.

Der Kupfervitriol kristallisiert in schönen blauen Kristallen. Er ist in 3 Tln. kaltem und $1/2$ Tl. kochenden Wassers also ziemlich leicht löslich, und hält sich an der Luft unverändert. Er wird durch Alkalien und durch Kalk blau gefällt; die Niederschläge behalten ihre Farben aber nur unter gewissen Umständen, denn sie bestehen aus Kupferoxydhydrat, welches äußerst leicht sein Wasser verliert, wodurch es schwarz wird. Seine weiteren Eigenschaften werden aus seiner Anwendung hervorgehen. Der Kupfervitriol besteht in 100 Tln. aus 32 Kupferoxyd, 32 Schwefelsäure und 36 Wasser.

b) Salmiak. Chlorammonium, NH_4Cl.

Der Salmiak wird bei der Darstellung einiger Kupferfarben angewendet. Er kommt im Handel in zweierlei Formen vor, nämlich einmal als kristallisierter in kleinen pulverigen Kristallen oder zuckerförmigen Broden, sodann als sublimierter Salmiak in gewölbten, halbdurchsichtigen Kuchen, welche sehr hart, zähe und schwer zu zerschlagen sind. Beide Sorten sind für den hier vorliegenden Zweck anwendbar. Bedingung ist nur, daß sie eisenfrei sind. Der sublimierte gibt einen etwaigen Eisengehalt schon

äußerlich durch eine gelbliche Farbe zu erkennen. Die wässerige Lösung des Salmiaks darf durch Blutlaugensalzlösung nicht gebläut und beim Versetzen mit Ammoniakflüssigkeit nach längerem Stehen nicht trübe werden.

Man löst den Salmiak bei der Verwendung zu Farbenzwecken gewöhnlich in kupfernen Kesseln auf. Das in ihm enthaltene Chlor oder die Salzsäure HCl ist Ursache, daß er Metalle sehr leicht angreift, namentlich solche, die sich in Salzsäure leicht auflösen. Seine Lösung darf daher nicht in metallenen Gefäßen aufbewahrt werden, da namentlich die eisernen sehr rasch angegriffen werden. Am besten ist es, wenn man das Auflösen des in steinernen Mörsern zerstoßenen Salmiaks in Holzgefäßen durch Übergießen mit kochendem Wasser vornimmt, und die gewonnene Lösung auch darin verwahrt.

Kommt der Salmiak mit kaustischem Kali oder Natron, trocken oder naß, oder mit trockenem oder nassem Ätzkalk zusammen, so entwickelt sich augenblicklich ein stechender Geruch von Ammoniak, welches dadurch aus dem Salmiak frei wird, daß jene Basen dem letzteren die Salzsäure entziehen, an die das Ammoniak gebunden ist:

$$2\,NH_4Cl + CaO = 2\,NH_3 + CaCl_2 + H_2O.$$

In 100 Tln. besteht der Salmiak aus 31,8 Ammoniak NH_3 und 68,2 Salzsäure HCl.

c) Ammoniak. Ammoniakflüssigkeit. Salmiakgeist, $NH_3 + xH_2O$.

Wird das im Salmiak mit Salzsäure verbundene Ammoniak von der letzteren durch die früher angeführten Basen, von denen man zur technischen Ammoniakdarstellung gewöhnlich den Kalk anwendet, abgeschieden, so bildet es ein Gas von durchdringendem Geruch, das von Wasser bis zu einem gewissen Grade begierig aufgenommen wird zu einer ebenfalls den stechenden Geruch des Ammoniakgases besitzenden Flüssigkeit, welche die obigen Namen führt. Diese Ammoniakflüssigkeit hat ähnliche alkalische Eigenschaften, wie die Lösungen von Ätzkali oder Ätznatron, ohne jedoch auf organische Stoffe in dem Grade zerstörend einzuwirken, wie die letzteren. Vermöge dieser Ähnlichkeit seiner Lösung mit den Alkalien heißt das Ammoniak auch flüchtiges Alkali. Da das im Salmiakgeist enthaltene Ammoniak gleich den fixen Alkalien durch Säuren neutralisiert wird, indem es damit gleich jenen Salze bildet, so kann man den Ammoniakgehalt des Salmiakgeistes ebenso alkalimetrisch, d. h. durch die Quantität der zur Neutralisalion erforderlichen Säure bestimmen, wie den Alkaligehalt von Kalilauge, Natronlauge, Soda usw.

Die Ammoniakflüssigkeit oder der Salmiakgeist findet gleich dem Salmiak nur geringe Anwendung bei der Farbenfabrikation, wird also nur ausnahmsweise in Farbenfabriken selbst hergestellt, da die Anschaffung der behufs seiner Bereitung zum eigenen Gebrauch erforderlichen Apparate sich nicht lohnen

würde. Man kauft das wässerige Ammoniak daher von chemischen Fabriken, die es im Großen herstellen und in Glasballons versenden. Der Salmiakgeist des Handels bildet eine wasserhelle Flüssigkeit. Erscheint letztere gefärbt, so ist sie durch hineingefallene organische Stoffe verunreinigt, welche sich zum Teil unter gleichzeitiger Zersetzung in der Ammoniakflüssigkeit auflösen und dieselbe bräunen. Verdampft man etwas Salmiakgeist in einem Platintiegel, so darf derselbe darin keinen Fleck zurücklassen. Je reicher die Ammoniakflüssigkeit an Ammoniakgas ist, desto geringer ist ihr spezifisches Gewicht. Daher wird die Stärke, d. h. der Ammoniakgehalt der Ammoniakflüssigkeit, nach welcher sich ihr Handelswert richtet, bei oberflächlichen Schätzungen gewöhnlich nach dem spezifischen Gewichte der Flüssigkeit beurteilt und berechnet. Jedoch gibt die alkalimetrische Bestimmung der Ammoniakflüssigkeit ein weit zuverlässigeres und genaueres Resultat hinsichtlich des Ammoniakgehalts, als die Ermittelung des spezifischen Gewichts, durch welche geringere Unterschiede im Ammoniakgehalte nicht, oder doch nur schwierig unter Anwendung sehr genauer Aräometer gefunden werden können.

Beim Ausgießen des Salmiakgeistes aus den Ballons muß man die Vorsicht gebrauchen, den Atem zurückzuhalten, da die Flüssigkeit stets Ammoniakgas entweichen läßt, welches stark betäubend wirkt. Zur Verhütung dieser Ammoniakentweichung, welche in der Wärme in verstärktem Maße erfolgt, ist es auch notwendig, die Gefäße, worin man die Ammoniakflüssigkeit aufbewahrt, gut verschlossen zu halten und an kalte Orte zu stellen, da das Gas sogar bei überhandnehmender Wärme die gläsernen Gefäße zersprengen kann. Beim Kochen der Flüssigkeit entweicht das Ammoniak sehr rasch aus derselben und es bleibt nur Wasser zurück.

Oft läßt sich statt der in Rede stehenden reinen Ammoniakflüssigkeit eine unreine Lösung von Ammoniak benutzen, die man dadurch erhält, daß man 50 Tle. Salmiak in Wasser löst, und dieser in Glasballons gefüllten Flüssigkeit 30 bis 35 Tle. gelöschten Kalk zufügt, welcher sich meistens darin auflöst. Wenn die Gegenwart des Kalkes in der Flüssigkeit in Form von Chlorcalcium nichts schadet, so kann man nun die klar abgegossene Flüssigkeit wie wässeriges Ammoniak unmittelbar benutzen.

d) Weinstein. Saures weinsaures Kali, $KH_5C_4O_6$.

Zur Bereitung einiger Kupferfarben verwendet man auch Weinstein, oder saures weinsaures Kali, im Handel als weißer raffinierter Weinstein oder Cremor Tartari vorkommend.

Die Wirkung, die man bei seiner Anwendung bezweckt, besteht darin, daß seine Gegenwart die Fällung des Eisenoxyduls oder Eisenoxyds, das in den angewendeten Kupfersalzen enthalten ist, verhindert.

2. **Bremerblau. Bremergrün, $Cu(OH)_2$. Kupferoxydhydrat.**

Diese Farbe, welche grün und blau zu gleicher Zeit ist, besteht entweder aus reinem Kupferoxydhydrat: $Cu(OH)_2$, oder enthält doch nur wenig andere Bestandteile, wenn ihr etwa zur Gewichtsvermehrung ein Zusatz gegeben ist. Sie kann außerdem noch ein wenig kohlensaures Kupferoxyd und kohlensauren Kalk enthalten, welche bei der Bereitungsweise mit kalkhaltigem Wasser oder Ätzlaugen hinein gelangen können.

Man kann diese Farben auf verschiedene Art herstellen, je nachdem lokale Verhältnisse das eine oder andere Verfahren bequemer oder vorteilhafter erscheinen lassen. Statt des Kupfervitriols lassen sich zur Bereitung der Farben auch andere Kupfersalze verwenden, wenn sie billiger herzustellen oder zu erhalten sind. Bei Anwendung von Kupfervitriol ist es jedoch unumgänglich notwendig, daß derselbe eisenfrei sei; denn aus eisenhaltigem Kupfervitriol läßt sich eine reine, schöne und feurige Farbe nicht herstellen.

Erste Darstellungsweise. Man bereitet sich Lösungen von Kupfervitriol und Ätzkalilaugen von ungefähr 15° Bé. Man bringt die Kupfervitriollösung in einen kupfernen Kessel und erwärmt sie darin auf 25 bis 30°, wobei man so viel Raum übrig läßt, daß der Kessel die zur Fällung nötige Ätzlauge noch aufnehmen kann. Die Ätzkalilauge wird in ein hölzernes oder eisernes Gefäß mit hölzernem oder messingenem Abziehkran gebracht, welcher so über dem kupfernen Kessel und dessen Rand aufgestellt wird, daß man die Lauge in einem dünnen Strahle der im Kessel befindlichen Kupfervitriollösung zufließen lassen kann. Hat die letztere die angegebene Temperatur erreicht, so öffnet man den Kran am Ätzlaugengefäße, so daß ein schwacher Strahl von Ätzlauge hinzufließt, was unter Umrühren und Einhaltung der angegebenen Temperatur geschehen muß. Man fährt so lange mit dem Zulaufenlassen fort, bis sich die Kupfervitriollösung entfärbt. Zur genauen Ermittelung dieses Punktes prüft man die Flüssigkeit wiederholt, indem man eine kleine Probe derselben in ein Spitzglas abfiltriert, was bei der Beschaffenheit des Niederschlages sehr rasch vor sich geht. Man vermeidet bei eingetretener Entfärbung jeden weiteren Zusatz von Ätzlauge und jede höhere Temperatur, welche den Niederschlag sonst zum Teil schwärzen könnte. Der Niederschlag sieht nun grün aus, ist wollig und besteht aus basisch-schwefelsaurem Kupferoxyd, $7\,Cu(OH)_2 + CuSO_4 + 5\,H_2O$. Er setzt sich leicht aus der Flüssigkeit ab und wird nun auf Filter gebracht, um ihn zu einem dicken Brei abtropfen zu lassen. Nach seiner Entfernung füllt man den Kessel sofort wieder, verfährt auf gleiche Weise mit neuer Lösung und arbeitet so eine bestimmte Menge Kupfervitriollösung auf, von der man sämtliche Niederschläge vereinigt, um sie dann weiter zu verarbeiten, d. h. zu bläuen.

Bei der vorhergehenden Arbeit wurde dem schwefelsauren Kupferoxyde der größte Teil der Schwefelsäure entzogen. Die von dem Niederschlage abfiltrierte Flüssigkeit besteht aus in Wasser gelöstem schwefelsaurem Kali. Bei der weiteren Verarbeitung des Niederschlages, nämlich durch das Bläuen, soll demselben noch der Rest der Schwefelsäure entzogen werden, so daß reines Kupferoxydhydrat zurückbleibt. Dieses letztere verliert aber leicht Wasser, wenn viel Kali im Überschuß angewendet wird, um die Schwefelsäure zu entziehen, und geht dann vom blauen Oxydhydrat in schwarzes Oxyd über, wodurch, wenn diese Umwandlung auch nur teilweise erfolgt, die Farbe verdorben wird. Die Bläuung muß daher mit der größten Vorsicht ausgeführt werden. Man hat die Beobachtung gemacht, daß eine Ätzlauge, welche nicht vollkommen ätzend ist, also auch kohlensaures Kali enthält, für die Bläuung besser geeignet ist. Man bereitet sich daher eine Ätzlauge, indem man in 17grädiger Kalilauge noch so viel calcinierte Pottasche auflöst, daß sie 22 bis 25° Bé zeigt, und verwendet dieselbe, nachdem sie sich durch Absetzenlassen geklärt hat. Das Bläuen nimmt man am besten in kupfernen Gefäßen oder nicht eingemauerten kupfernen Kesseln vor. Man bringt etwa 25 kg des nassen grünen Niederschlages hinein, rührt gut auf, so daß der Brei völlig flüssig und gleichförmig wird, und gießt nun z. B. einen halben Handeimer voll der auf angegebene Weise hergestellten Ätzlauge hinzu, worauf man rasch mit einem hölzernen Rührscheite das Ganze durcheinander rührt und dann stehen läßt. Das Gemisch nimmt eine bläuliche Farbe an und bläut noch weiter nach. Man bringt eine kleine Probe auf Filtrierpapier und vergleicht die Farbe mit einer anderen Probe, die man in einem Glase mit wenig Ätzkalilauge zerrührt und wovon man dann einen kleinen Teil auf dasselbe Papier bringt. Ist die Farbe der ersteren Probe befriedigend, oder zeigt die mit mehr Kalilauge im Glase keine tiefere blaue Farbe, so hat man schon eine hinreichende Menge Kalilauge hinzugefügt. Zeigt die Probe im Glase aber eine tiefere blaue Farbe, so ist noch ein weiterer Laugezusatz notwendig. Man versetzt daher das Gemisch noch mit einer kleineren Portion, z. B. einem viertel Handeimer voll der vorgedachten Lauge, probiert wieder auf gleiche Weise und fährt so fort, bis die Nüance die größte Tiefe erreicht hat, ohne daß man jedoch mehr Ätzkalilauge zusetzt, als zur Erreichung der tiefsten Nüance genau erforderlich ist. Nach diesem Bläuen wird das blaue Gemisch aus dem kupfernen Gefäße sofort in eine große mit Wasser ziemlich angefüllte hölzerne Stande geworfen, darin zerrührt und dann zum Absetzen der Ruhe überlassen; die Flüssigkeit wird hernach vom Niederschlage durch Abzapfen getrennt, das Aufrühren in frischem Wasser drei- bis viermal wiederholt, und dieses Auswaschen überhaupt je öfter desto besser vorgenommen, damit dem Niederschlage, wenn er nun filtriert und gepreßt wird, kein freies Alkali mehr anhänge. Geschähe das Auswaschen nicht sorgfältig und bliebe

infolgedessen an der Farbe noch Alkali haften, so würde letzteres noch beim Trocknen des Niederschlages wasserentziehend auf das Kupferoxydhydrat wirken und wenigstens schwarze Flecken in der Farbe hervorbringen, wodurch dieselbe geradezu unbrauchbar werden würde. Nach dem Filtrieren auf Leinentüchern wird die Farbe in Preßtüchern gepreßt, dann gewöhnlich in Würfel von 5 bis 7 cm Breite geschnitten und getrocknet.

Es versteht sich von selbst, daß nicht eine jede gebläute Portion des grünen Niederschlages für sich diesen Behandlungen unterworfen wird, sondern daß man mehrere Niederschläge in dem Auswaschstand vereinigt, um das Auswaschen mit Wasser usw. auf einmal vorzunehmen. Ebenso versteht es sich von selbst, daß, wenn man mehrere Partien der gesammelten grünen Niederschläge zu verarbeiten hat, nur bei der ersten Partie die zur Bläuung nötige Quantität an Ätzlauge nach und nach zu ermitteln ist; bei weiteren Bläuungen fügt man zu derselben Menge des Niederschlages die das erste Mal ermittelte Quantität an Ätzlauge gleich anfangs auf einmal zu.

Die Farbe in Stücken hat einen wolligen, erdigen Bruch und ist außerordentlich leicht. Ihre große Leichtigkeit, welche geschätzt ist, und die auch einer schönen blauen Farbe immer zukommt, hängt mit der Bildung des ersten grünen Niederschlages zusammen, welcher in wolliger, etwas kristallinischer Beschaffenheit nur bei einer gewissen Temperatur erhalten wird. Beim Bläuen quillt derselbe dann noch bedeutend auf. Wird der Kupfervitriol kalt gefällt, und zwar mit der nämlichen Ätzlauge, bis zum Erscheinen der blauen Farbe des nun käsigen, nicht wolligen Niederschlages, so trocknet der letztere, wenn es gelingt, ihn auszuwaschen und zu trocknen, ohne daß er schwarz wird, zu einer glasigen, spröden Masse. Aber dies gelingt nur selten; der so erhaltene Niederschlag wird vielmehr meist schon schwarz beim Auswaschen und noch leichter beim Trocknen, wahrscheinlich, weil das Ätzkali ihm in diesem Zustande fester anhängt, also schwerer vollständig zu entfernen ist.

Wird eine Kupfervitriollösung ebenfalls kalt mit Kalilauge gefällt, doch mit nicht mehr, als bis der Niederschlag beginnt, eine bläuliche Farbe anzunehmen, und wird dann die Flüssigkeit mit dem Niederschlage nach und nach erwärmt, so geht auch hierbei der erst entstehende käsige Niederschlag in den wolligen Zustand über.

100 Tle. Kupfervitriol geben bei einem Aufwande von 100 Tln. Pottasche auf diese Art 38 bis 39 Tle. Farbe.

Es scheint, daß man bei der Bereitung dieser Farbe das Kali durch Natron, Pottasche durch Soda ersetzen kann. Versuche im Kleinen ergaben befriedigende Resultate.

Mißrät die Farbe durch Schwarzwerden, so muß man dieselbe wieder auf Kupfervitriol verarbeiten, wenn man dafür keine anderweitige Verwendung

hat; man erleidet jedoch großen Verlust, denn man verliert die Schwefelsäure im Vitriol, dann die angewendete Pottasche und die Arbeitskosten. Denjenigen, welche mit der Darstellung dieser Farbe im größeren Maßstabe beginnen wollen, ist immer anzuraten, vorher erst kleine Quantitäten probeweise zu verarbeiten, namentlich die Bläuung nur pfundweise vorzunehmen, bis ihnen die Beschaffenheit der Niederschläge und die Erscheinungen beim Bläuen derselben genau bekannt sind. Erst dann, wenn jedesmal die Farbe im Kleinen gelingt, ist die Arbeit mit größeren Quantitäten vorzunehmen, bis man zuletzt bei erreichter Sicherheit zur Verarbeitung derjenigen Mengen übergeht, in welchen man die Fabrikation zu betreiben gedenkt.

Zweite Darstellungsweise. Bei dieser geht man darauf aus, basisches Kupferoxychlorid zu erzeugen, und diesem dann ebenfalls durch Kalihydrat das Chlor zu entziehen, um so ein reines Kupferoxydhydrat herzustellen. Das basische Kupferoxychlorid kann auf verschiedene Weise hergestellt werden. Das gewöhnlichste und auch wohlfeilste Verfahren ist folgendes: 112,5 kg Kochsalz und 111 kg Kupfervitriol werden trocken gemengt und dann auf einer Farbenmühle zu einem etwas dicken Brei gemahlen.

112,5 kg Kupferbleche, altes Schiffskupfer, Abfälle aus Werkstätten und dergleichen werden mittels einer Blechschere in Stücke von 1 Quadratzoll Fläche geschnitten, dann in hölzernen Kübeln mit 1 kg Salzsäure mit der nötigen Menge Wassers verdünnt, einige Tage eingeweicht, um die Unreinigkeiten los zu machen, und endlich in Rollfässern mit Wasser rein gewaschen, wobei ihre Oberflächen sich gegenseitig abscheuern. Diese Blechstückchen werden nun in hölzernen Kästen mit dem aus Kupfervitriol und Kochsalz bereiteten Breie in Lagen von etwa 3,8 cm geschichtet und der gegenseitigen Einwirkung überlassen. Die Kästen werden aus eichenen Dielen ohne eiserne Nägel zusammengefügt und befinden sich in einem Keller oder einem anderen Raume von gleichbleibender gemäßigter Temperatur. Um eine innigere Berührung der Teile unter sich und mit der Luft hervorzubringen, wird alle zwei oder drei Tage einmal umgeschaufelt, und zwar mit einer kupfernen Schaufel, indem man sie entweder in einen nebenstehenden gleichen Kasten oder in demselben Kasten auf eine andere Seite schaufelt. Nach Verlauf von drei Monaten hat sich alles salzsaure Kupfer in basisches, in Wasser unlösliches Kupferoxychlorid zersetzt, welches grün ist. Wenn diese Umwandlung vollständig erreicht ist, dann entsteht, wenn man etwas vom Gemenge in Wasser aufrührt, eine klare, farblose Flüssigkeit, welche mit Kali keinen Niederschlag von Kupferoxyd mehr hervorbringt. Ist der letztere Fall eingetreten, so wirft man das Ganze in einen Schlämmbottich, rührt auf und schlämmt die grüne Verbindung vom noch vorhandenen metallischen Kupfer ab. Man läßt den Schlamm durch ein Sieb laufen, so daß kleine Kupferreste auf demselben zurückbleiben. Man wäscht ihn

nun einige Male mit Wasser aus, um ihn von den Salzen zu befreien, und bringt ihn auf Filter zum Abtropfen.

Um aus dem Niederschlage möglicherweise vorhandene kleine Kupferflitterchen zu entfernen, setzt man demselben auf je einen Handeimer voll, etwa 15 kg Schlamm enthaltend, 1 kg Salzsäure von 15⁰ Bé zu und rührt damit um, worauf man das Ganze wieder 24 bis 36 Stunden oder besser noch länger stehen läßt, damit die Kupferteilchen gehörige Zeit haben, sich zu lösen und ebenfalls ein basisches Salz zu bilden. Man wässert nun am besten noch einmal aus, läßt den Niederschlag auf leinenen Filtern einige Wochen feucht stehen, und nimmt dann erst die Bläuung vor; man kann sie aber auch gleich vornehmen, doch nicht mit so großer Sicherheit. Es ist nämlich zur Erlangung einer schönen Farbe unumgänglich nötig, daß die Kupferverbindung kein Kupferoxydul, sondern bloß Chlorkupfer und Kupferoxyd enthalte; wenn daher der frische grüne Schlamm auch Kupferoxydul beigemischt enthält, so geht dieses doch nach und nach in Oxyd über, wenn er an der Luft hinreichend lange feucht stehen bleibt.

Die Bläuung dieses Niederschlages kann, wie die des obigen, aber auch so bewirkt werden, daß man den grünen Schlamm handeimerweise mißt, noch einmal 1 kg Salzsäure von 15⁰ Bé für jeden Handeimer zufügt und 24 Stunden stehen läßt. In eine andere Bütte bringt man für je einen Eimer angesäuerten Schlammes $2^1/_2$ solche Eimer Ätzlauge von 25⁰, die rein und so wenig als möglich gefärbt sein muß. Alsdann verdünnt man den Schlamm noch mit einem gleichen Volumen Wasser und trägt ihn in die Bütte, worin die Ätzlauge enthalten ist, ein, während in derselben zwei Arbeiter beständig umrühren, um ihn vollständig mit der Lauge zu mischen. Wenn die Masse anfängt, steifer zu werden, läßt man sie 36 bis 48 Stunden stehen, worauf abgewässert und im übrigen ebenso verfahren wird, wie vorhin bei der aus Kupfervitriol allein bereiteten Farbe angegeben ist.

Es gibt noch einige andere Methoden, die grüne Verbindung zu bereiten, welche nachstehend beschrieben werden; die Darstellung des Blau aus derselben geht immer auf dieselbe Weise vor sich.

Man löst 50 kg Kupfervitriol und 26 kg Kochsalz zusammen auf, wodurch in der Lösung salzsaures Kupferoxyd und schwefelsaures Natron entsteht. Nach dem völligen Erkalten gießt man diese Lösung langsam in eine Auflösung von 18,5 kg calcinierter Pottasche. Dadurch entsteht anfänglich ein Niederschlag von kohlensaurem Kupferoxyd, derselbe verwandelt sich aber bald in Kupferoxychlorid und wird grün. Da wegen des ungleichen Gehaltes der Pottasche an Alkali sich die Zutaten dem Gewichte nach nicht im Voraus scharf bestimmen lassen, so tut man am besten, so lange Kupfervitriol- und Kochsalzlösung hinzuzusetzen, bis kein Aufbrausen mehr bewirkt wird, und eine vom

Niederschlage abfiltrierte Flüssigkeitsprobe blaugrün erscheint, oder mit Kali einen Niederschlag von Kupferoxydhydrat gibt. Den Niederschlag wäscht man aus und bläut ihn nachher.

Auch dadurch läßt sich ein Bremerblau herstellen, daß man Kupfervitriol mit so viel reinem, flüssigem, salzsaurem Kalk zersetzt, als noch ein Niederschlag von Gips oder schwefelsaurem Kalk entsteht; die grüne Flüssigkeit, welche salzsaures Kupferoxyd enthält, wird nun durch Absetzen und Filtrieren vom Gipse getrennt, von dem jedoch eine kleine Menge gelöst bleibt. In diese Flüssigkeit, welche man etwas erwärmt, trägt man in kleinen Quantitäten unter beständigem Umrühren nach und nach eine wie zu Kalkblau hergerichtete reine Kalkmilch, wartet nach jedem Kilo des Zusatzes, nachdem auf 50 kg angewendeten Vitriols etwa 4 kg Kalk zugefügt sind, einige Stunden ab, und untersucht dann die Flüssigkeit. Sobald dieselbe ihre Farbe und damit ihren Kupfergehalt verloren hat, hält man mit dem weiteren Kalkzusatz inne. Man wäscht den Niederschlag einige Male aus und bläut ihn nachher. Die ihm vom Niederschlage nach der Fällung mit Kalk abgezapfte Flüssigkeit enthält nun wieder salzsauren Kalk, den man bei weiteren ähnlichen Arbeiten benutzen kann.

Für Maler, welche diese oder doch eine ähnliche Farbe als Wasserfarbe benutzen wollen, desgleichen für Tapetenfabrikanten, kann man in nachstehender Weise ähnliche Farben darstellen, die zwar nicht dieselbe Zusammensetzung haben wie die vorigen, diesen aber beinahe gleich kommen. Sie haben nur den Fehler, daß sie beim Trocknen einen glasigen Bruch erhalten, also nicht als Handelsware die Stelle des Bremerblaues vertreten können.

1. Man löst 1 Tl. Kupfervitriol mit 1 Tle. schwefelsaurer Magnesia oder Bittersalz zusammen auf und läßt die Lösung erkalten; ferner löst man 2 Tle. calcinierte Pottasche in ziemlich viel Wasser und klärt die Lösung durch Absetzen und Filtrieren. In die letztere klare, erkaltete Lösung gießt man erstere nach und nach; den blauen Niederschlag, der auch keine Neigung hat, schwarz zu werden, wässert man aus und benutzt ihn als Teig.

2. Ebenso verfährt man, indem man 1 Tl. Kupfervitriol, 1 Tl. Zinkvitriol und 2 Tle. calcinierte Pottasche anwendet.

Bei dem zweiten angegebenen Verfahren, mittels Kupferblech, Kupfervitriol und Kochsalz, kann es sich wie bei dem ersteren Verfahren ereignen, daß das erzeugte Blau durch Hydratwasserverlust sich schwärzt und unbrauchbar wird. Hier hat man dann nicht nötig, es wieder in Kupfervitriol umzuändern, sondern man setzt die ausgewaschene Farbe ganz einfach den Kupferabfällen zu, welche man mit dem Gemische der Luft aussetzt, wobei sich dann die Farbe wie das metallische Kupfer nach und nach in das basische Kupferoxychlorid verwandelt und nun wieder der Bläuung unterworfen werden kann.

Schließlich sei bemerkt, daß bei Versuchen, das Natron dem Kali bei der Bereitung des Bremerblaues zu substituieren, gefunden wurde, daß die Gegenwart von etwas Ammoniak die Einwirkung der Ätzlaugen auf die basischen Kupfersalze sehr verändert und die Bildung von schwarzem Kupferoxyd erschwert, so daß man aus einer etwas ammoniakhaltigen Kupfervitriollösung mit Ätznatron direkt blaue, käsige Niederschläge erhält, die sich ohne Gefahr auswaschen und trocknen lassen. Direkt ausgefällt, ohne erst basische Salze entstehen zu lassen, trocknen sie zu blauen glasigen Massen, welche wohl auch als Farbe dienen könnten.

Das Bremerblau hat eine blaugrüne Farbe und ist um so beliebter, je tiefer blau und weniger grün die Nüance ist. Sie läßt sich als Wasser- und Kalkfarbe anwenden. Als Farbe in Öl wird der Anstrich mit der Zeit immer grüner und mißfarbiger. Wenn die Farbe rein ist, so besteht sie, wie schon angegeben, aus fast reinem Kupferoxydhydrat. Ist der Farbe ein Zusatz gegeben, so besteht derselbe meistens aus Gips, welcher beim Auflösen des Bremerblaues in Schwefelsäure größtenteils zurückbleibt.

Etwaige Zusätze werden in den nassen Brei nach seinem Auswässern vor dem Filtrieren eingerührt, worauf man das Gemisch behufs möglichster Zerteilung des Zusatzes durch Haarsiebe passieren läßt, welche über die mit dem abgesiebten Breie anzufüllenden Filtertücher gestellt werden.

Die Anstriche mit Bremerblau leiden nicht durch das Licht, aber die Feuchtigkeit der Mauern usw. bringt darauf grüne Flecken hervor. Schwefeldämpfe, schweflige Säure und Schwefelwasserstoffgas schwärzen das Bremerblau äußerst rasch, noch leichter als Bleiweiß, mit welchem es gegen die genannten Gase an Empfindlichkeit wetteifert.

3. Kalkblau. Neuwiederblau.

Dieses Blau wird jetzt weniger angewandt als früher; sein Name bezeichnet seine Anwendung. Es ist eine reinere blaue Nüance, als das Bremerblau, besitzt im Wasser ziemliche Deckkraft, aber wenig in Öl. Es gibt davon zwei abweichend zusammengesetzte Sorten, wovon das eine Kupferoxyd-Kalkhydrat, das andere eine Verbindung von schwefelsaurem Kalk mit Kupferoxydhydrat ist. Nur das letztere wird jetzt noch angewendet und heißt in Pulverform Kalkblau, in viereckige Stücke oder quadratische Tafeln gepreßt aber auch Neuwiederblau.

Die Verbindung entsteht in reinster Form, wenn man schwefelsaures Kupferoxyd mit so viel Ammoniak versetzt, daß der zuerst gefällte Niederschlag wieder verschwindet und eine dunkelblaue Flüssigkeit bleibt, und wenn dann zu dieser Flüssigkeit so viel Kalkmilch nach und nach unter Umrühren gesetzt wird, daß ein bleibender Niederschlag erfolgt, von dem man so wenig wie möglich entstehen läßt. Filtriert man jetzt die warme Flüssigkeit und läßt sie erkalten,

so kristallisieren daraus sehr lange haardünne Nadeln, die sogleich in kleine Stücke zerbrechen, wenn man die einige Tage gestandene Flüssigkeit davon abgießt; diese sind die reine Farbe und haben ein prächtiges dem Bergblau ähnliches Ansehen. Das Kalkblau hat zwar nicht diese Form, indem es nicht kristallinisch ist, aber es ist dieselbe chemische Verbindung, nur mit einem gewissen Überschusse von Kalk gemengt, welcher eine etwas geringere Farbentiefe verursacht und die kristallinische Beschaffenheit der eigentlichen Verbindung nicht erkennen läßt. Der Überschuß von Kalk wird durch die Fabrikationsweise bedingt, wobei etwas abweichend verfahren wird, wie bei der Darstellung der reinen Verbindung.

Zu dem gewöhnlichen Kalkblau ist ebenfalls wie zu allen Kupferfarben eisenfreier Kupfervitriol erforderlich. 62,5 kg desselben löst man in Wasser und verdünnt die durch Absetzen geklärte Lösung mit etwa zehnmal so viel Wasser. 15 kg frisch gebrannter Kalk, der sich schön weiß löscht, werden in Wasser zu einer Kalkmilch abgelöscht und einige Tage stehen gelassen; dann mahlt man den steif gewordenen Brei auf einer Farbenmühle sehr fein, und läßt ihn noch einige Tage stehen. 6,25 kg Salmiak werden warm in wenig Wasser gelöst, und die Lösung zu der des Kupfervitriols gesetzt. Dann wird der gemahlene Kalk in Wasser aufgerührt und zu dieser Kalkmilch das Gemisch von Kupfervitriol- und Salmiaklösung unter Umrühren gegossen. Es entsteht ein blauer Niederschlag und auch eine blaue Flüssigkeit. Letztere entfärbt sich in einigen Tagen, worauf die Farbe fertig ist, die nun einige Male abgewässert wird. In diesem Zustande ist sie als Teig für Tapetenfabrikanten sehr anwendbar, auch für Wassermalerei; sie läßt sich sowohl in kleinerem als größerem Maßstabe mit aller Sicherheit darstellen, wenn nur der angewendete Kalk sich in Wasser zu einer reinen Milch ablöscht, so daß keine ungelöschten Stücke bleiben, die das Verhältnis zwischen den Materialien verändern würden. Die Farbe wird auf gewöhnlichen Tüchern abfiltriert, wo sie jedoch nicht gut abläuft, dann gepreßt, und als Neuwiederblau in regelmäßig viereckige Stücke, als Kalkblau in unregelmäßige Stücke geschnitten und getrocknet. Als Kalkblau werden dann die unregelmäßigen Stücke noch zu einem gröblichen Pulver zerrieben oder zerstoßen, worauf die Farbe zum Verkauf fertig ist.

Die Farbe ist in jeder Beziehung haltbarer als Bremerblau, wird jedoch durch schweflige Gase ebenso geschwärzt, wie das letztere. Zum Anstrich in Öl ist sie unbrauchbar und deckt dabei viel zu wenig. Sie ist aber außerordentlich brauchbar, um damit Kupfergrün zu nüancieren, namentlich um Neuwiedergrünen einen beliebigen blauen Ton zu geben, der ihnen durch andere Blaus nicht gegeben werden kann. Das Kalkblau in ganz reinem Zustande besteht nach Untersuchungen von G e n t e l e aus 33,56 Kupferoxyd, 16,19 Kalk, 23,83 Schwefelsäure und 26,01 Wasser.

Eine Vermischung mit Schwerspat und anderen derartigen Beimengungen ist bei dem Kalkblau bisher nicht vorgekommen, weil die Farbe an und für sich keine große Tiefe hat. Man erhält aus 100 Tln. Kupfervitriol ungefähr 100 Tle. Farbe.

Als Neuwiederblau kommt die Farbe in viereckigen Stücken im Handel vor. Da bei der angegebenen Darstellung des Kalkblaues einzelne weiße Punkte vom angewendeten Kalke in der gepreßten und getrockneten Farbe sichtbar bleiben, aber verschwinden, wenn die Masse pulverisiert wird, wie dies beim Kalkblau geschehen muß, so hat man bei der Darstellung des Neuwiederblaues darauf zu sehen, daß diese Punkte an den in den Handel gelangenden fertigen Stücken und deren Bruchflächen nicht erscheinen. Es wird dies dadurch erreicht, daß man die Farbe durch eine nasse Mühle passieren läßt, ehe man sie preßt und trocknet. Übrigens ist das Neuwiederblau so gut als vollständig aus dem Handel verschwunden, indem das Zerreiben des stückigen und harten Produktes dem Maler nur unnötige Schwierigkeiten und Mühe verursacht.

Da diese Farbe sehr leicht herzustellen ist, wenn man nur im Stande ist, sich reines weißes Kalkhydrat zu verschaffen, und da sie immer nur als Wasserfarbe gebraucht wird, ihr Zerreiben in Wasser aber sehr mühsam ist, so tun die Konsumenten wie Tapetenfabriken sehr gut, die Farbe selbst herzustellen und gleich naß zu verwenden oder dieselbe von den Fabriken in Teigform zu kaufen.

Das Kalkblau und Neuwiederblau nehmen beim Erhitzen im Tiegel auf der Weingeistlampe eine braune, dem Kupferoxyd gleiche Farbe an. Das kristallisierte reine Kalkblau behält dabei seine Form und spiegelt mit braunen glänzenden Flächen. In verdünnter Schwefelsäure löst sich das in ihm enthaltene Kupferoxyd auf, während der Gips zurückbleibt. Enthält es überschüssig angewandten Kalk, so erfolgt die Auflösung unter einigem Aufbrausen, weil der Kalküberschuß beim Trocknen in kohlensauren Kalk übergegangen ist.

4. Bergblau. Bleu verditre. Cendres bleues en pâte.

Von dem natürlichen Bergblau war schon im I. Teile unter den Erdfarben die Rede. Es gibt jedoch auch Vorschriften, welche diese Farbe auf künstliche Weise darzustellen lehren, namentlich von Payen, als sog. Bleu verditre, cendres bleues en pâte; aber dieses Blau ist kein eigentliches Bergblau, sondern entweder das erwähnte Kalkblau oder eine andere Verbindung des Kupferoxyds mit Kalk.

Nach Payen bereitet man eine Auflösung von Kupfervitriol in so viel Wasser, daß sie 35° Bé zeigt, also sehr konzentriert ist. Diese Auflösung wird, indem man davon etwa 250 Liter oder ungefähr 275 kg bereitet, mit einer heißen Auflösung von Chlorcalcium genau zersetzt, wozu 180 Liter oder etwa

200 kg von 40° Bé nötig sind. Gibt die Flüssigkeit nach dem Zusatz von Chlorcalcium mit einem Überschuß des letzteren noch einen erheblichen Niederschlag, so setzt man mehr hinzu, doch soll ein kleiner Überschuß von Kupfervitriol bleiben, einen Überschuß von Chlorcalcium sucht man dagegen zu vermeiden. Die Flüssigkeit wird nun vom Niederschlage durch Leinwandfilter getrennt und bei Seite gestellt; der Niederschlag selbst wird mit Wasser ausgewaschen, und die Waschwässer werden zu derselben Flüssigkeit gebracht, so lange als sie noch 10° Bé zeigen; die schwächeren Laugen werden besonders aufgehoben, um sie teils wieder als Waschwasser, teils zur Auflösung von Kupfervitriol anzuwenden. Der erhaltene Niederschlag ist schwefelsaurer Kalk; die erhaltene grüne Flüssigkeit ist dagegen eine Lösung von salzsaurem Kupferoxyd, welche mit den Waschwässern vermischt 20° Bé zeigen und ungefähr 650 Liter messen oder etwa 700 kg wiegen soll. Dieses Quantum Flüssigkeit wird in vier gleiche Teile in vier Fässern verteilt und darin mit Kalk gefällt. Zu diesem Behufe werden 100 kg Kalk mit 300 kg Wasser abgelöscht und durch ein breites Kupferdrahtsieb geschlagen, um Steine usw. zurückzuhalten. Der Kalkbrei wird hierauf auf einer Farbenmühle auf das Feinste gemahlen, auch ist es gut, ihn, wie beim Kalkblau, sowohl vor wie nach dem Mahlen noch einige Tage stehen zu lassen, damit alle Teile desselben in den Hydratzustand übergehen. Von diesem Breie wägt man etwa ein Fünftel ab, verteilt ihn gleichmäßig in jene vier Fässer, zerrührt ihn darin auf das Sorgfältigste und läßt dann absetzen. Nach dem Absetzen prüft man die Flüssigkeit auf Kupfergehalt mit Ammoniak; erzeugt dieses nur eine bläuliche Färbung, so ist hinreichend Kalk zugegeben; erzeugt es dagegen eine tiefblaue Färbung, so bringt man in jeden Stand noch einige Kilo Kalk, rührt um und läßt wieder absetzen, und wiederholt diese Operation mehrere Male, bis der Kupfergehalt gering genug geworden ist. Hierbei entsteht nun ein gleiches basisches Kupferoxychlorid, wie bei Bremerblau. Es ist ein grüner Niederschlag, welchen man auf Leinwandfiltern abtropfen läßt; das Filtrat, sowohl das, welches man abziehen kann, als das, welches man unter den Leinwandfiltern erhält, ist eine Lösung von salzsaurem Kalk; man dampft sie daher ab, um sie wieder bei der Zersetzung des Kupfervitriols zu verwenden. Der Niederschlag wiegt nach Payen in Teigform 500 bis 540 kg.

Den Teig prüft man nun auf seinen Wassergehalt durch Trocknen einer Probe, und bringt dann davon so viel in einen kleinen hölzernen Trog, daß die darin enthaltene trockene Substanz 8 kg beträgt; der Trog soll ungefähr 20 Liter Wasser fassen können. Man setzt dem Niederschlage nun 1 kg des erwähnten gemahlenen Kalkbreies zu, rührt sehr rasch um, fügt dann 0,7 Liter einer wässerigen reinen Pottaschelösung von 15° Bé hinzu und rührt wieder um, worauf das Ganze rasch durch eine Farbenmühle gemahlen wird, um die

Verteilung recht gut zu bewerkstelligen. Diese Arbeit muß rasch ausgeführt werden. Hierbei ist höchst wahrscheinlich der Kalk hinreichend, dem basischen Chlorkupfer alle Salzsäure und dem kohlensauren Kali alle Kohlensäure zu entziehen; es entsteht sonach Kupferoxydhydrat und kohlensaurer Kalk. Das freiwerdende Kali vermittelt wohl nur die Reaktionen.

Während diese Arbeit mit dem ganzen angeführten Quantum von grünem Brei in den vorbemerkten einzelnen Portionen nacheinander vollzogen wird, werden andererseits zu je einer solchen Portion 250 g Salmiak in 4 Liter Wasser aufgelöst und die Lösung mit 500 g Kupfervitriol in 4 Liter Wasser vermischt. Diese Portionen werden bereit gehalten. Ist ein Quantum des Teiges durch die Mühle gegangen, so füllt man es in größere Flaschen, wäscht, was in der Mühle hängen bleibt, nach, und setzt nun sogleich die gemischten Lösungen von Salmiak und Kupfervitriol hinzu, worauf man die Flaschen zumacht und mit einem festen Kitt von Talg und Teer verkittet, so daß kein Ammoniak sich verflüchtigen kann. Durch den Zusatz der angeführten beiden Salze wird offenbar aus dem hinzugekommenen Kupfervitriol und dem im Teige enthaltenen Kalküberschuß ein Kalkblau erzeugt, indem die Verhältnisse zu seiner Bildung vorhanden sind. Es ist aber möglich, daß das übrige freie Kupferoxyd auch noch mit in die Verbindung geht; dann wird die Farbe allerdings tiefer sein, als die des Kalkblaues, aber sie ist dann kein kohlensaures Kupferoxyd, wie das eigentliche Bergblau. Diese Operation wird nach und nach mit der ganzen Masse ausgeführt, und letztere bleibt in den Flaschen wenigstens 4 Tage lang stehen, worauf die Farbe dem Auswaschen unterworfen wird.

Dasselbe kann auf die gewöhnliche Weise in Auswaschständen erfolgen, in denen man die Masse mit viel Wasser übergießt und so oft das abgelassene durch frisches Wasser ersetzt, als durch das Waschwasser rotes Lackmuspapier noch gebläut wird. Die Farbe wird hierauf durch Leinenfilter abfiltriert und, gehörig zu dickem Brei abgetropft, in nassem Zustande verkauft. Sie wird aber auch getrocknet und gibt so ein Bergblau, das jedoch mit dem natürlichen nichts als den Namen und eine Ähnlichkeit in der Farbe gemein hat.

Ob das eigentliche Bergblau überhaupt künstlich dargestellt wird, ist vielleicht zweifelhaft, wenn es aber geschieht, so ist dieses eine der wenigen Fabrikationen, welche bis jetzt Geheimnis geblieben sind; *sicher ist andererseits, daß nach den vorhandenen, bekannt gemachten Vorschriften kein Bergblau* erhalten werden kann. Bei Versuchen über Kupferoxydverbindungen wurde von *Gentele* allerdings gefunden, daß es nicht außer der Möglichkeit liegt, die Farbe künstlich herzustellen, doch ist ihr Gelingen insofern unsicher, als die Farbe, die man erhält, zwar sehr schön tiefblau, aber auch hell ausfallen kann. In jedem Falle ist jedoch ihr färbender Be-

standteil nicht wie im Kalkblau Kupferoxydhydrat, sondern wie im natürlichen Bergblau kohlensaures Kupferoxyd.

Wenn man in einem Becherglase in gewöhnlichem klarem Wasser so viel reines kristallisiertes kohlensaures Natron auflöst, als sich darin etwa bei 18 bis 20° auflösen will, und dann zu der klaren Lösung einige Gramm Kupfervitriol als Lösung hinzufügt, doch nicht so viel, daß ein stärkeres Aufbrausen erfolgt, hierauf zu dem Gemische so viel Ätzammoniak setzt, daß der entstandene blaugrüne Niederschlag von kohlensaurem Kupferoxyd wieder gelöst wird und eine schöne blaue Flüssigkeit bildet, dann die Lösung von einigen Gramm Chlorcalcium hinzufügt, welches einen weißen, durch Filtrieren sogleich abzuscheidenden Niederschlag hervorbringt, so entstehen nachher beim freiwilligen Verdunsten des Ammoniaks in der filtrierten Flüssigkeit, besonders wenn man später noch etwas Chlorcalciumlösung bis zu einer kleinen Trübung zufügt, mehr oder weniger grobkörnige, mehr oder weniger dunkelblaue Kristalle, welche eine Verbindung von kohlensaurem Kupferoxyd mit kohlensaurem Kalk sind, und oft ebenso dunkelblau und glänzend ausfallen, wie das Pulver des natürlichen Bergblaus.

5. Neubergblau.

Diese Farbe ist ein Blau, welches an Farbe dem eigentlichen Bergblau sehr nahe kommt und, wie es scheint, eine Zeitlang statt desselben auch angewendet wurde. Es fehlt jedoch derselben an Lebhaftigkeit, und die Farbe ist in Wirklichkeit nichts anderes, als reines Bremerblau mit einer ganz geringen Menge hellen Pariserblaus zusammengemahlen, getrocknet und gepulvert. Das Neubergblau hat daher die Eigenschaften, die den letztgenannten beiden Farben zusammen zukommen. Indessen, während das Bergblau als Öl-, Wasser- und Kalkfarbe brauchbar ist, und zwar in beiden letzteren am allerbesten, ist das Neubergblau als Ölfarbe ausgezeichnet, als Wasserfarbe gut, aber auf Kalk nicht zu gebrauchen, weil darauf das Pariserblau zerstört wird. Das Bergblau und Neubergblau teilen dieselbe Empfindlichkeit gegen Schwefelwasserstoff, wie das Kalkblau, und das Neubergblau erleidet in Öl auch die Veränderung des Bremerblaues, weil letzteres seine Hauptmasse bildet; es deckt aber besser, als Bergblau, welches in Öl nur eine geringe Deckkraft besitzt.

B. Blaue Mineralfarben aus Eisenverbindungen.

1. Materialien zu ihrer Darstellung.

a) Gelbes Blutlaugensalz, blausaures Kali, Kaliumeisencyanür, $K_4Fe(CN)_6 + 3H_2O$.

Dieses Salz, das technisch wichtigste und das Ausgangsmaterial aller übrigen Cyanverbindungen, ist das Produkt einer besonderen Großindustrie,

welche dasselbe teils für den Handel, teils aber auch behufs eigener Weiterverarbeitung zu Farben darstellt. Das gelbe Blutlaugensalz spielt in der Farbenfabrikation neben dem chromsauren Kali die bedeutendste Rolle und früher diente es noch häufiger zur Darstellung blauer Farben als jetzt, wo einerseits das Ultramarin, andererseits die blauen Teerfarben den blauen Eisenfarben häufig eine scharfe Konkurrenz bereiten. Ferner hat auch in neuerer Zeit der Umstand zur Einschränkung der Blutlaugensalzfabrikation beigetragen, daß die für letztere unentbehrlichen stickstoffhaltigen tierischen Abfälle gegenwärtig eine früher nicht gekannte ausgedehnte Benutzung zu künstlichem Dünger finden. Ehemals wurde das Blutlaugensalz in unreiner Lösung als sogenannte Blutlauge angewendet, und alte Vorschriften zur Bereitung von Berlinerblau bestehen hauptsächlich in Anweisungen, eine solche Blutlauge herzustellen. Aber diese älteren Methoden zur Herstellung blauer Eisenfarben sind zur Zeit nicht mehr anwendbar. Obwohl auf der einen Seite die Bereitung jener Blutlauge an sich einfach war, und deshalb, sowie mit Rücksicht auf ihre unmittelbare Verwendung zur Farbenbereitung manche Vorteile gewährte, so wurde doch andererseits bei Benutzung von Blutlauge im weiteren Verlaufe der Farbenfabrikation bis zur Fertigstellung der Farben eine so große Menge von Alkali und Säure nutzlos verschleudert, daß dieser Aufwand die Farben gegenwärtig viel zu teuer machen würde.

Eine vollständige Beschreibung der umfangreichen Fabrikation des Blutlaugensalzes und der Nebenprodukte, sowie eine Anführung der zahlreichen neueren Versuche zur Verbesserung der Fabrikation und zur Verwertung der verschiedensten anderweitigen Nebenprodukte, z. B. des Gaswassers von der Leuchtgasfabrikation, für die Blutlaugensalzgewinnung liegt außerhalb der Zwecke dieses Lehrbuchs.

Als Rohmaterial zur Blutlaugenfabrikation benutzt man einerseits Pottasche, roh oder calciniert; auf der anderen Seite billige stickstoffhaltige Körper, als getrocknetes Blut von Schlachthäusern, Horn, Hornabfälle von Horndrehern, Kammachern, Hufe, Klauen, wollene Abfälle, wollene Lumpen, Lederabfälle usw. Entweder werden diese Stoffe roh angewendet, oder an manchen Orten erst verkohlt, d. h. einer nicht sehr scharfen trockenen Destillation unterworfen, worauf die erhaltene schwammige Kohle unter Rollsteinen in ein zartes Pulver zerdrückt wird.

In dicke gußeiserne Schalen, welche man entweder unten und oben, oder bloß oben durch überschlächtiges Feuer heizt, werden 50 kg Pottasche, nachdem die Schale sehr glühend gemacht oder vor kurzem erst entleert ist, eingetragen, in kurzer Zeit zum Schmelzen gebracht und nun nach und nach 50 bis 60 kg tierischer Stoffe eingerührt, oder 30 bis 32,5 kg tierischer Kohle nebst einem Zusatze von 1 kg Eisenspänen. Das Einrühren geschieht schaufelweise mit

eisernen Krücken und es erfolgt jedesmal eine neue Schaufel voll, wenn die Masse aus ihrer Verdickung herausgekommen, d. h. wieder so flüssig geworden ist, daß ein neues Hineinrühren möglich ist. Wenn alles eingetragen ist und die Masse wieder erweicht, schöpft man sie in eiserne Kessel, alte Kapellen oder ähnliche Gefäße aus und läßt sie erkalten, während indes der Ofen wie vorhin aufs neue mit Pottasche usw. beschickt wird, um das Schmelzen, solange man Material hat, ununterbrochen fortzusetzen.

Die ausgeschöpfte geschmolzene Masse, die „Schmelze" genannt, wird in Wasser eingeweicht, nachdem sie in kleinere Stücke zerschlagen ist, hierauf zum Kochen erhitzt, dann stehen gelassen, um nun erst die helle Lauge abzuzapfen und den Rückstand nachher auszulaugen, wobei man die stärkere Lauge sammelt, schwächere aber wieder anwendet, um damit frische Schmelze einzuweichen und auszukochen.

Die stärkeren Laugen sind nun das, was man früher Blutlauge nannte. Dampft man sie auf 32° Bé ein und läßt erkalten, so kristallisiert ein grünlich gelbes Salz, und die nachher aufs neue abgedampfte Lauge gibt noch einmal etwas Salz. Dies ist das sogenannte rohe Blutlaugensalz, „Rohsalz", das durch Wiederauflösen usw. in schönen großen gelben Kristallen kristallisiert erhalten werden kann, in denen es auch in den Handel gebracht wird. Die von dem rohen Salze bleibende Mutterlauge besteht hauptsächlich aus kohlensaurem Kali. Sie wird daher zur Trockne abgedampft und dann wieder anstatt Pottasche in der Fabrikation nebenbei verwendet.

Mit den Rohkristallen kristallisieren aus den Rohlaugen stets auch noch andere Salze, namentlich aber schwefelsaures Kali aus. Dieses schwer lösliche Salz verunreinigt alsdann oft auch die reinen Kristalle oder das umkristallisierte Salz, namentlich die zweite oder dritte Kristallisation, ohne daß man es dem Salz ansehen kann. Ein Gehalt von 3 bis 5 Proz. schwefelsaures Kali im Blutlaugensalz ist keine große Seltenheit und verursacht dem Konsumenten einen beträchtlichen Nachteil, indem er diese nutzlose Verunreinigung für Blutlaugensalz bezahlt und dann bei der Anwendung weniger Farbe erhält. Um auf diese Verunreinigung zu prüfen, löst man z. B. 50 g Blutlaugensalz in sehr viel reinem Wasser auf und versetzt die Lösung tropfenweise mit essigsaurem Baryt so lange, als noch ein zarter milchiger Niederschlag von schwefelsaurem Baryt entsteht. Diesen filtriert man auf einem kleinen gewogenen Filter ab, wäscht ihn wohl mit reinem Wasser aus, trocknet und wägt ihn. Je 1162 Tle. dieses niedergeschlagenen schwefelsauren Baryts entsprechen 872 Tln. schwefelsauren Kalis, das in dem Blutlaugensalz enthalten war; man berechnet daher nach diesem Verhältnisse den Gehalt in 50 g, welcher verdoppelt den Gehalt in 100 oder die Prozente der Verunreinigung ergibt. Bei der Pariserblaufabrikation kommt es vor, daß man aus 100 Tln. Blutlaugensalz 75,

aber auch 79 Tle. Pariserblau erhält; die Ursache dieser verschiedenen Ausbeute liegt hauptsächlich in dieser dem Ansehen nach nicht zu beurteilenden Verunreinigung.

Das Blutlaugensalz stellt große, mehr oder minder hochgelbe Kristalle dar, die sich in kaltem Wasser ziemlich leicht, leichter in warmem und kochendem zu einer gelblich gefärbten Flüssigkeit auflösen. Man kann die Auflösung ohne Nachteil in eisernen oder kupfernen Kesseln vornehmen, auch darin, sowie in hölzernen Gefäßen verwahren, ohne daß sie verunreinigt wird oder die Gefäße zerstört werden. Sind die Lösungen zu konzentriert, so kristallisiert das Salz wieder teilweise heraus, löst sich aber nach hinreichendem Wasserzusatz wieder auf.

Seine chemische Zusammensetzung ist:

$$4\,KCN,\ Fe\,(CN)_2 + 3\,K_2O \text{ oder } K_4Fe(CN)_6 + 3\,H_2O,$$

wonach es in 100 Tln. enthält:

37,22 Kalium,	37,05 Cyan,
12,91 Eisen,	12,82 Wasser.

Es verdankt seine Anwendung in der Farbenfabrikation hauptsächlich seiner Eigenschaft, mit allen Eisenoxydulsalzen weiße Niederschläge, die an der Luft und durch oxydierende Mittel blau werden, oder mit Eisenoxydsalzen sofort tiefblaue Niederschläge hervorzubringen.

b) Rotes Blutlaugensalz, Kaliumeisencyanid, $K_6Fe_2(CN)_{12}$.

Das rote Blutlaugensalz, welches stets aus dem vorbeschriebenen gelben Blutlaugensalz gewonnen wird, hat erst viel später als letzteres und anfangs nur eine verhältnismäßig geringe Anwendung in der Farbenbereitung gefunden. Gegenwärtig wird dasselbe jedoch von denselben Fabriken, welche das gelbe Salz herstellen, im großen dargestellt und bildet demgemäß einen wichtigen, in der Farbentechnik viel benutzten Handelsartikel. Da die Herstellung des roten Blutlaugensalzes aus dem gelben Salz häufig in den Farbenfabriken selbst vorgenommen wird, so mag dieselbe nachfolgend kurz beschrieben werden.

Die Umwandlung des gelben Blutlaugensalzes in das rote geschieht dadurch, daß dem ersteren ein Teil des Kaliums entzogen wird. Diese Entziehung kann zwar auf verschiedene Weise bewirkt, am leichtesten jedoch dadurch ausgeführt werden, daß man das gelbe Blutlaugensalz entweder in wässeriger Lösung, oder in trockenem Zustande in Berührung mit Chlorgas bringt, wobei die Zersetzung nach folgender Gleichung vor sich geht:

$$2\,[K_4Fe\,(CN)_6 + 3\,H_2O] + Cl_2 = K_6Fe_2\,(CN)_{12} + 2\,KCl + 3\,H_2O.$$

Am zweckmäßigsten gewinnt man das rote Blutlaugensalz gleich in demjenigen Zustande, in welchem es zur Farbenbereitung ohne weiteres verwendet werden kann, nämlich in flüssiger Form, als Lösung. Um also die vorgedachte

Veränderung des gelben Blutlaugensalzes vorzunehmen, löst man es in soviel Wasser, daß die Lösung beim Erkalten nicht kristallisiert und leitet dann gewaschenes Chlorgas so lange in die Auflösung, bis die der obigen Formel entsprechende Umwandlung vollständig erfolgt ist, worauf die Flüssigkeit als eine Auflösung von rotem Blutlaugensalz anwendbar ist. Will man dagegen das rote Blutlaugensalz nicht im flüssigen, sondern im festen Zustande herstellen, so verfährt man auf die Art, daß man das gelbe Blutlaugensalz in Pulverform der Einwirkung des Chlors aussetzt. Zu dem Zwecke wird das gemahlene und getrocknete gelbe Salz in denselben Apparaten, wie man sie zur Fabrikation des Chlorkalkes benutzt, in Schichten ausgebreitet, und durch letztere so lange Chlorgas geleitet, bis es nicht mehr von dem Salz aufgenommen wird.

Ob die beabsichtigte Umwandlung des gelben Salzes in rotes völlig erreicht ist, wird in beiden Bereitungsfällen durch nachfolgende Prüfung konstatiert.

Im ersten Falle versetzt man eine Probe der mit Chlor behandelten Lösung des gelben Salzes mit einigen Tropfen einer Auflösung von schwefelsaurem Eisenoxyd, das kein Oxydul enthalten darf. Solange noch ein blauer Niederschlag hierdurch erzeugt wird, ist noch unverwandeltes gelbes Blutlaugensalz vorhanden, die Einwirkung des Chlors also noch unvollständig. Entsteht jedoch statt jenes blauen Niederschlages ein grüngelbliches Gemisch, so ist das gelbe Salz völlig in die rote Verbindung verwandelt und demzufolge die Zuleitung des Chlors nunmehr abzubrechen.

Hat man trockenes Blutlaugensalz der Einwirkung des Chlors ausgesetzt, so überzeugt man sich auf gleiche Weise von der erreichten vollständigen Umwandlung des Salzes dadurch, daß man etwas der Salzmasse in Wasser auflöst und diese Lösung wie obige mit schwefelsaurem Eisenoxyd prüft.

Die Salzmasse, welche bei der zweiten Bereitungsmethode als Endprodukt der vollständigen Chloreinwirkung erhalten wird, in möglichst wenig warmem Wasser gelöst, läßt beim Erkalten der Lösung das rote Blutlaugensalz sogleich in schönen großen Kristallen anschießen. Nach dem Eindampfen der Mutterlaugen in Bleigefäßen erhält man noch mehr Kristalle dieses Salzes. Die Mutterlaugen bestehen fast nur aus Chlorkalium, und der geringe Gehalt an rotem Blutlaugensalz läßt sich nur dadurch zugute machen, daß man mit Eisenvitriol die blaue Farbe fällt, die es damit gibt, sie auswäscht und trocknet. Die hierbei schließlich zurückbleibende chlorkaliumhaltige Flüssigkeit läßt sich am vorteilhaftesten bei der Darstellung des Alauns aus schwefelsaurer Tonerde benutzen.

Das rote Blutlaugensalz bildet große lange, schiefwinkelig vierkantige, je nach ihrer Größe granat- bis hellrote Kristalle. Es ist schwerer löslich in Wasser als das gelbe Blutlaugensalz und gibt eine dunkler gelb gefärbte Flüssigkeit. Es gibt mit Eisenoxydulsalzen sogleich einen blauen, mit Eisenoxydsalzen

keinen Niederschlag, während das gelbe Blutlaugensalz mit Eisenoxydulsalzen einen weißen, mit Eisenoxydsalzen einen blauen Niederschlag hervorbringt. Die Lösung des roten Blutlaugensalzes wird am zweckmäßigsten in hölzernen oder Glasgefäßen aufbewahrt, da metallene Gefäße durch dieselbe rasch angegriffen werden, wobei zugleich das rote Salz bald teilweise wieder in gelbes übergeht.

Das rote Blutlaugensalz entspricht hinsichtlich seiner Zusammensetzung der Formel:

$$6\,KCN,\ 2\,Fe(CN)_3$$

und enthält daher in 100 Tln.:

35,85 Kalium,
16,59 Eisen,
47,56 Cyan.

Die Gleichung für die Zersetzungen des gelben Blutlaugensalzes mit Eisenvitriol oder schwefelsaurem Eisenoxydul ist:

$$[4\,KCN,\ Fe(CN)_2] + 2\,FeSO_4 = [2\,Fe(CN)_2,\ Fe(CN)_2] + 2\,K_2SO_4$$
$$\text{oder } Fe_2[Fe(CN)_6],$$

während die Zersetzung des gelben Blutlaugensalzes mit schwefelsaurem Eisenoxyd folgender Gleichung entspricht:

$$3\,[4\,KCN, Fe(CN)_2] + 2\,Fe_2(SO_4)_3 = [4\,Fe(CN)_3, 3\,Fe(CN)_2] + 6\,K_2SO_4$$
$$\text{oder } Fe_4[Fe(CN)_6]_3.$$

Die Zersetzung des roten Blutlaugensalzes mit Eisenvitriol erfolgt nach der Gleichung:

$$[6\,KCN,\ 2\,Fe(CN)_3] + 3\,FeSO_4 = [3\,Fe(CN)_2,\ 2\,Fe(CN)_3] + 3\,K_2SO_4$$
$$\text{oder } Fe_3[Fe_2(CN)_{12}].$$

c) Eisenvitriol, $FeSO_4 + 7\,H_2O$.

Dasselbe ist das billigste und überall im Handel leicht zugängliche Eisenoxydulsalz. Jedoch sind die im Handel vorkommenden Eisenvitriolsorten von verschiedener Reinheit, je nach ihrer sehr abweichenden Gewinnungsweise. Derjenige Eisenvitriol, welcher in chemischen Fabriken durch Auflösen von altem Eisen in verdünnter Schwefelsäure, Abdampfen und Kristallisierenlassen der erhaltenen Lösungen dargestellt wird, ist der reinste, daher zur Farbenbereitung am besten geeignete Vitriol und den auf andere Weise, namentlich beim Bergbau gewonnenen Eisenvitriolen des Handels immer vorzuziehen. In Alaun- und Vitriolwerken werden nämlich durch Auslaugen gerösteter oder verwitterter Vitriol- und Alaunerze Alaun und Eisenvitriol in Lösung erhalten und durch Kristallisation getrennt. Dieser Vitriol ist stets unrein und seine Verunreinigungen können namentlich bestehen aus schwefelsaurer Bittererde, Manganoxydul,

schwefelsaurem Kupfer- und Zinkoxyd. Ein solcher Eisenvitriol, welcher neben dem erstangeführten reinen Vitriol sehr viel im Handel vorkommt, kann aber schon aus dem Grunde nicht mit Vorteil zur Farbenfabrikation angewendet werden, weil man über seinen Gehalt an reinem Eisenvitriol oder Eisen ohne vorgängige Analyse in Ungewißheit ist.

Sind indessen andere Gründe vorhanden, welche die Anwendung eines derartigen unreinen Eisenvitriols in Farbenfabriken dennoch empfehlen, so führt man eine zwar nicht absolut genaue, jedoch für praktische Zwecke genügende Bestimmung seines Eisengehaltes am einfachsten auf die Weise aus, daß man ein abgewogenes Gewicht Vitriol, z. B. 5 g, in einem Porzellantiegel erst gelinde erhitzt, bis das Kristallwasser ausgetrieben ist, und den Rückstand hierauf noch $^1/_2$ Stunde stark rot glüht. Dadurch wird das schwefelsaure Eisenoxydul einerseits in Schwefelsäure und schweflige Säure, die entweichen, andererseits aber in rotes Eisenoxyd zersetzt, das mit jenen teils gleichfalls zersetzten, teils unzersetzten verunreinigenden Salzen des Vitriols zurückbleibt. Dieser Rückstand wird gewogen und auf 100 g des Vitriols berechnet. Reiner Eisenvitriol ergibt beim Glühen etwa 29 Proz. reinen Eisenoxyds als Rückstand. Hinterläßt daher der zu prüfende Vitriol mehr als 29 Proz. Glührückstand, so besteht der letztere nicht aus reinem Eisenoxyd, sondern enthält die erwähnten fremden Salze, welche sein Mehrgewicht bedingen. Um diese fremden Verbindungen, soweit solche nach dem Glühen noch in Wasser löslich sind, von dem Eisenoxyd zu scheiden und das Gewicht des letzteren allein zu ermitteln, wird der Rückstand mit Wasser auf ein gewogenes Filter gebracht, gut ausgewaschen, mit dem Filter getrocknet und gewogen. Nach Abzug des Filtergewichts und Multiplizieren mit 20 erhält man als Resultat dieser zweiten Wägung den Prozentbetrag an Eisenoxyd, welchen der in Frage stehende Eisenvitriol beim Glühen ergibt. Hieraus läßt sich endlich nach den bekannten chemischen Äquivalentzahlen diejenige Menge reinen Eisenvitriols, welche den gefundenen Prozenten Eisenoxyds entspricht, in nachstehender Weise leicht berechnen. 39 Tle. Eisenoxyd entsprechen etwa 138 Tln. reinen Eisenvitriols. Hätte man also z. B. bei der obigen zweiten Wägung den Rückstand des Vitriols an reinem Eisenoxyd zu 25 Proz. gefunden, so wäre der Gehalt des Vitrols an reinem Eisenvitriol: $39:138 = 25:x$, also $x = 88{,}5$ Proz., und der untersuchte Vitriol daher mit 11,5 Proz. obiger Salze verunreinigt gewesen. Diese Bestimmungsmethode ermöglicht die Beurteilung eines Eisenvitriols auf seinen Reinheitsgrad mittels weniger und leichter Manipulationen; deshalb ist sie einer exakteren, aber nur unter Aufwand komplizierter analytischer Hilfsmittel auszuführenden Bestimmung des Eisengehalts unbedingt vorzuziehen, trotz der damit unter Umständen verbundenen, für die Praxis indes wenig erheblichen Ungenauigkeit. Die letztere hat darin ihren Grund, daß jener Glührückstand vom

Vitriol nach dem Auswaschen mit Wasser außer dem reinen Eisenoxyd, wie solches der obigen Berechnung zugrunde gelegt ist, auch die Glührückstände derjenigen Verunreinigungen, welche sich unter Zurücklassung von in Wasser unlöslichen Verbindungen bei der Glühhitze ebenfalls zersetzt haben, z. B. Zinkoxyd aus beigemengtem Zinkvitriol, enthalten kann. Diese fremden Glührückstände, immerhin nur geringe Mengen, würden doch als Eisenoxyd mit zur zweiten Wägung und endlich zur Berechnung auf Eisenvitriol gelangen, also das Rechnungsresultat ändern.

Guter Eisenvitriol oder kristallisiertes schwefelsaures Eisenoxydul, $FeSO_4 + 7H_2O$, welches in 100 Tln. besteht aus 25,47 Eisenoxydul, 28,95 Schwefelsäure und 45,58 Wasser, hat eine hellbläulich grüne, nicht gelbgrüne Farbe, die er jedoch allmählich an der Luft durch Aufnahme von Sauerstoff und Bildung von basischem Eisenoxydsalz annimmt. Er löst sich in 1,6 kaltem und 0,3 kochendem Wasser. Beim Auflösen in der Wärme über Feuer ist stets umzurühren, weil er auf dem Boden der Kessel sonst leicht eine Kruste ansetzt, die dann viel längere Zeit mit dem Wasser in Berührung bleiben müßte, um sich wieder zu lösen. Die Lösungen sind blaßgrünlich, trüben sich aber beim Stehen an der Luft, indem sie basisch schwefelsaures Eisenoxyd (Vitriolschlamm) absetzen, das sich durch Sauerstoffaufnahme bildet. Beim Erhitzen des trockenen Vitriols entweicht erst unter Schmelzen sein Kristallwasser, dann die Schwefelsäure, teils als solche, teils zersetzt als schweflige Säure, und zurück bleibt, wie oben und bei Caput mortuum angeführt worden ist, das rote Eisenoxyd von verschieden tiefroter Farbe, je nach der zuletzt angewendeten Temperatur.

Wenn man bei Bereitung der blauen Cyaneisenfarben

d) das schwefelsaure Eisenoxyd, $Fe_2(SO_4)_3 + 9H_2O$,

anwenden will, so bereitet man dasselbe in Lösungen immer selbst, denn es wird für den eigentlichen Handel nicht dargestellt. Zur Bereitung solcher Lösungen, welche auf verschiedene Weise erfolgen kann, dienen die nachstehenden Vorschriften.

a) Aus Eisenvitriol. Man löst 276 Tle. Eisenvitriol in der doppelten bis dreifachen Menge Wasser auf und bringt die Lösung noch heiß in ein hölzernes Gefäß, in welchem man derselben nach und nach 45 Tle. englische Schwefelsäure von 66° Bé in einem dünnen Strahle unter beständigem Umrühren zusetzt, wobei man sich wegen des vorkommenden Spritzens in acht nimmt. In die heiße Lösung gießt man dann nach und nach in kleinen Portionen so lange käufliche starke Salpetersäure, als heftiges Aufbrausen jedesmal bei erneuertem Zusatze wieder eintritt. Sobald dieses Aufbrausen aufhört, hört man auch mit dem weiteren Zusatze der Salpetersäure auf und die Flüssigkeit ist zur Anwendung brauchbar. Statt obiger Materialien kann

man auch folgende anwenden. Man löst 276 Tle. Eisenvitriol und 25 Tle. Natronsalpeter auf, oder bringt ihre Auflösung in ein Gefäß von Holz zusammen und gießt dann in die Flüssigkeit nach und nach 65 Tle. englische Schwefelsäure, wobei man mit dem Zusatze langsam verfahren muß, damit das Aufbrausen nicht zu heftig werde und die Flüssigkeit nicht über das Gefäß steige.

Das Aufschäumen wird in beiden Fällen durch salpetrige Säure und Stickoxyd verursacht, die als Gase in rotgelben Wolken entweichen. Man hat sich in acht zu nehmen, nicht zuviel davon einzuatmen, da diese Gase die Lunge sehr reizen und schädlich einwirken; man tut daher am besten, die Operation an Orten vorzunehmen, wo starker Luftzug ist, oder selbst im Freien, was noch mehr zu empfehlen ist, da man sich dann so stellen kann, daß die Dämpfe vom Gesicht abwärts ziehend entweichen. Für die meisten Anwendungen ist es ohne Nachteil, daß das Gemisch einen Überschuß beider angewendeten Säuren enthält.

b) Billiger, sowie zugleich ohne Gehalt an Salpetersäure und freier Schwefelsäure stellt man die in Rede stehenden Lösungen her:

α) Aus Eisenoxyd. Hierzu kann man jede Art von rotem Eisenoxyd oder Caput mortuum anwenden. Man wägt davon 70 Gewichtsteile in einen sandsteinernen Trog oder gußeisernen Kessel, befeuchtet mit soviel Wasser, daß ein ganz steifer Teig entsteht und rührt nun nach und nach mit einer eisernen Schaufel 120 Gewichtsteile englische Schwefelsäure darunter, wobei eine sehr starke Erhitzung eintritt, während die Masse nach und nach weiß wird und endlich erhärtet. Man läßt sie nun einige Tage stehen, zerkleinert und zerschlägt sie alsdann und löst sie in einem gußeisernen Kessel mit ungefähr 400 Gewichtsteilen Wasser kochend auf, wobei nur wenig Caput mortuum zurückbleibt. Durch Absitzenlassen klärt man die alsdann zur Anwendung geeignete Flüssigkeit, welche nur wenig freie Schwefelsäure enthält und beim Abdampfen bis zu einem gewissen Grade fast ganz zu einem festen, kristallinischen Salz erstarrt.

β) Aus Vitriolocker. Man erhält daraus das Salz im allgemeinen ebenso wie bei dem vorigen Verfahren, jedoch mit dem Unterschiede, daß man statt 120 nur 70 Gewichtsteile Schwefelsäure auf 70 Gewichtsteile Ocker und den letzteren ohne vorgängige Mischung mit Wasser trocken anwendet. Auch der Alaunschlamm gibt dieselben Resultate.

Alle diese Lösungen geben bei gehörigem Abdampfen das schwefelsaure Eisenoxyd als weißes kristallinisches Salz, wobei zugleich ein Teil oder zuletzt alle freie Säure entweicht. Das so gewonnene Eisensalz löst sich leicht wieder in Wasser zu einer fast farblosen Flüssigkeit auf. Diese Lösungen lassen sich aber, selbst wenn sie freie Säure enthalten, nicht über eine gewisse Grenze hinaus verdünnen, sondern das aufgelöste Salz zerfällt bei stärkerer Verdünnung

teilweise in wässerige freie Schwefelsäure und in hellgelbes, basisches, in Wasser unlösliches Eisenoxydsalz, das besonders schnell beim Erwärmen entsteht und sich absetzt. Man hat also die Verdünnung der konzentrierten Lösungen vor ihrer Anwendung zu vermeiden, weil man sonst Verlust an dem wirksamen Bestandteile der Lösung erleiden würde.

2. Säuren zur Bereitung der blauen Cyaneisenfarben.

a) Schwefelsäure. Man erhält sie von chemischen Fabriken in der Form von Vitriolöl oder englischer Schwefelsäure. Dieselbe ist im wesentlichen Schwefelsäuremonohydrat, $H_2SO_4 = SO_3 + H_2O$, enthält aber meistens noch etwas mehr Wasser, als dieser Verbindung entspricht, so daß man das Äquivalent der englischen Schwefelsäure = 52 setzen kann. Die Darstellung derselben, in das Gebiet der chemischen Großindustrie gehörend, sei übergangen.

Sie kommt von den chemischen Fabriken gewöhnlich in Glasballons, welche, mit Halm umgeben, in geflochtenen Körben sitzen und mit tönernen Stöpseln verschlossen sind, die mit einem Gemisch von geschmolzenem Schwefel und Ton oder Englischrot eingeschmolzen wurden. Dieser Kitt ist beim Öffnen vorsichtig abzubrechen, weil er spröde ist; und damit beim Ausgießen der Schwefelsäure kein Stroh mit in die Gefäße fällt, wodurch die Säure verunreinigt würde, überbindet man den Korb mit Leinwand und läßt den Hals des Ballons durch ein Loch in derselben hervorragen.

Die englische Schwefelsäure ist beinahe doppelt so schwer als Wasser und wiegt am Bauméschen Aräometer 66°. Sie zieht mit großer Begierde Feuchtigkeit aus der Luft an, wird also beim Stehen an derselben unter Gewichtszunahme schwächer. Daher muß jeder angebrochene Ballon stets wieder sorgfältig verschlossen werden, um die Säure in ihrer ursprünglichen Konzentration zu erhalten. Verdünnt man die Schwefelsäure mit Wasser, so erfolgt eine sehr starke Erhitzung des Gemisches. Solche Verdünnungen dürfen also nicht in Gefäßen vorgenommen werden, die einen starken und schnellen Temperaturwechsel nicht vertragen können. Sollen dennoch solche Gefäße benutzt werden, so ist folgendes Verfahren beim Verdünnen unerläßlich. Man gießt zu dem in dem Gefäße befindlichen Wasser langsam zunächst eine geringe Menge Schwefelsäure unter stetigem Umrühren und läßt das Gemisch einige Zeit stehen, damit sich das Gefäß langsam erwärme, teils auch die Flüssigkeit sich wieder etwas abkühle, worauf man aufs neue einen geringen Anteil Säure hinzugießt und mit derselben Vorsicht weiter fortfährt. Niemals darf die Verdünnung der Schwefelsäure umgekehrt, durch Hinzumischen des Wassers zu der Säure, geschehen. Aber nicht nur mit Wasser erhitzt sich die konzentrierte Schwefelsäure, sondern auch mit allen organischen Stoffen, die dasselbe schon fertig gebildet oder auch nur dessen Bestandteile enthalten. Ihre Anziehung zum

Wasser und die Erhitzung ist hierbei so groß und sie wirkt so durchgreifend auf diese organischen Stoffe ein, daß letztere dadurch verkohlt, ja entflammt werden können. Man darf daher diese Flüssigkeit in keine hölzernen Gefäße bringen, in dieselbe keine organischen Stoffe fallen lassen; erstere und letztere werden zerstört und färben dann zugleich die Säure braun. Aus demselben Grunde darf man auch keine Korkstöpsel zum Verschließen von Schwefelsäure enthaltenden Flaschen usw. benutzen, sondern man muß Glas- oder Steinzeugstöpsel anwenden. Wegen der zerstörenden Wirkung dieser Säure hat man sich auch persönlich selbst in acht zu nehmen, indem das davon auf die Haut gebrachte sogleich seine zerstörende Wirkung beginnt, die nur durch Eintauchen des Gliedes in viel Wasser unterbrochen wird. Wenig Wasser verstärkt die Wirkung insoweit, als eine starke Erhitzung eintritt und die Wirkung einer kochenden Flüssigkeit an der Stelle hervorgebracht werden kann; deshalb ist stets anzuraten, erst mit Papier die auf die Haut gespritzte Säure fortzuwischen und dann erst mit viel Wasser die Stelle abzuwaschen. Beim Ausgießen von Vitriolöl hat man sich namentlich in acht zu nehmen, daß nichts in die Augen spritzt.

Auch die meisten Metalle, namentlich Eisen, Zink, Zinn und andere, greift die Säure rasch an, Blei dagegen schwerer; man ist daher bei ihrer Hantierung entweder auf zerbrechliche Glas- und Steinzeuggefäße angewiesen, oder auf Gefäße, Kübel usw. von Blei, welche am besten sind; in bleiernen Gefäßen geschieht auch ihre Verdünnung mit Wasser am sichersten. Kupferne Gefäße, jedoch ohne Lötstellen, da die Lötung schnell aufgelöst werden würde, dienen gleichfalls zu diesem Zwecke, doch werden sie nach und nach ebenfalls angegriffen.

Ist die Schwefelsäure mit soviel Wasser verdünnt, daß ein neuer Zusatz von Wasser keine Temperaturerhöhung mehr hervorbringt, so hat sie zwar ihre zerstörende Wirkung auf organische Stoffe eingebüßt und kann nun ohne großen Nachteil in hölzernen Gefäßen aufbewahrt werden, aber ihre auflösende Wirkung gegen die Metalle, namentlich die vorhin als leicht angreifbar bezeichneten, hat sie noch nicht verloren und darf daher nicht in Gefäße aus solchen Metallen gebracht werden, ohne daß diese in Gefahr sind. Bei der auflösenden Wirkung der Säure gegen das Metall würde sie selbst stets durch das Oxyd dieses Metalles verunreinigt. Andererseits wird diese Eigenschaft gerade benutzt, um die schwefelsauren Salze der Oxyde dieser Metalle herzustellen, von denen einige schon erwähnt sind.

Außerdem ist die Schwefelsäure die stärkste unter allen bekannten Säuren; sie scheidet alle übrigen aus ihren Verbindungen mit Basen oder Metalloxyden ab; es entsteht eine schwefelsaure Base oder ein schwefelsaures Metalloxyd, während die anderen Säuren frei werden, die nun durch Filtration, Destillation usw. von der schwefelsauren Verbindung zu trennen sind. Die wasserfreie Schwefelsäure ist in 100 Tln. aus 40 Tln. Schwefel und 60 Tln. Sauerstoff

zusammengesetzt. Das Vitriolöl oder die englische Schwefelsäure enthält in 100 Tln. etwa 81 Tle. wasserfreie Schwefelsäure und 19 Tle. Wasser. Durch Verdünnung des Vitriolöls können Säuren von jedem beliebigen Gehalt an Vitriolöl oder wasserfrei berechneter Schwefelsäure hergestellt werden.

b) Salzsäure. Chlorwasserstoffsäure. Man erhält sie von chemischen Fabriken, namentlich als Nebenprodukt von Sodafabriken zu sehr billigen Preisen, und zwar die rohe Säure als eine meist gelblich gefärbte rauchende Flüssigkeit, am Baumé schen Aräometer 21 bis 22° zeigend. Das Rauchen dieser Flüssigkeit rührt davon her, daß sie beständig das in ihr vom Wasser absorbierte Gas HCl aushaucht, welches dann mit dem in der Luft enthaltenen Wasserdampfe, also namentlich in feuchter Luft, weiße Nebel bildet. Die Salzsäure wird ebenso in Ballons versandt wie die Schwefelsäure, aber die Tonstöpsel der Salzsäureballons sind gewöhnlich nur mit einem Verschlusse von Gipsaufguß gedichtet. Mit dieser Säure ist leichter umzugehen als mit der Schwefelsäure, da sie nicht so ätzend wirkt, aber sie zerfrißt doch auch die Kleider, wenn man sich damit bespritzt, und vor dem Einatmen ihres Rauches hat man sich ebenfalls zu hüten, da er auf die Atmungswerkzeuge sehr reizend wirkt.

Die Salzsäure ist eine Auflösung von Chlorwasserstoff in Wasser und enthält dem Gewichte nach etwa 30 bis 43 Proz. Chlorwasserstoff. Dieser wirksame Bestandteil der Salzsäure, der Chlorwasserstoff HCl, bildet an sich ein farbloses, stechend riechendes, an der Luft die schon erwähnten Nebel bildendes Gas und besteht in 100 Tln. aus 97,25 Chlor und 2,75 Wasserstoff. Wird dem Chlorwasserstoff in wässerigem oder gasförmigem Zustande Sauerstoff dargeboten, so bildet sich daraus Wasser und freies Chlor: $2\,HCl + O = H_2O + Cl_2$, wovon unten die Rede sein wird. Die Salzsäure löst einige Metalle unter Entwickelung von Wasserstoffgas zu Chlormetallen: $HCl + M = MCl + H$, ferner die Oxyde und kohlensauren Oxyde dieser Metalle unter Bildung von Wasser und Chlormetall, die kohlensauren Metalloxyde zugleich unter Entwickelung von Kohlensäure:

$$MO + 2\,HCl = MCl_2 + H_2O \text{ und } MCO_3 + 2\,HCl = MCl_2 + H_2O + CO_2.$$

Die gewöhnliche Salzsäure des Handels, die rohe Salzsäure, ist meistens nicht rein, sondern enthält als Verunreinigungen hauptsächlich Schwefelsäure und Chlor, sodann — als Ursache ihrer gelben Farbe — Eisen und organische Stoffe aufgelöst. Die Säure kann daher zwar zur Darstellung der blauen Eisenfarben Benutzung finden, ist jedoch mit Rücksicht namentlich auf ihren soeben erwähnten Gehalt an Eisen und Schwefelsäure für manche andere Zwecke der Farbenfabrikation, welche eine eisen- und schwefelsäurefreie Salzsäure unbedingt erfordern, nicht anwendbar. In diesen letzteren Fällen bedient man

sich statt der rohen der chemisch reinen Salzsäure. Die letztere wird in gleicher Stärke und Emballage wie die rohe Säure, sowie zu wenig höheren Preisen ebenfalls von chemischen Fabriken in den Handel gebracht.

c) Salpetersäure, HNO_3. Man bezieht sie gleichfalls von chemischen Fabriken und erhält sie auf dieselbe Weise in Ballons verpackt, wie die vorigen beiden Säuren. Man begnügt sich mit einer Säure von 36 oder 40° Bé. Die rohe Salpetersäure kann als verunreinigende fremde Bestandteile namentlich Chlor, Schwefelsäure und Eisen enthalten. Für die Anwendung zu blauen Farben ist es nicht nötig, daß sie absolut chlorfrei sei, auch bei anderen Farben ist ein kleiner Chlorgehalt nicht nachteilig; doch sucht man wenigstens schwefelsäurefreie Salpetersäure zu erhalten. Man wendet sie gewöhnlich entweder nur zur Oxydation an, wobei sie dann einen Teil ihres Sauerstoffs abzugeben hat (vgl. z. B. Darstellung des schwefelsauren Eisenoxyds), oder auch in anderen Fällen zur Auflösung von Metallen und Erzeugung salpetersaurer Salze. Im letzteren Falle wird ein Teil der Salpetersäure auf die Weise zersetzt, daß die Metalle ihr den Sauerstoff teilweise entziehen und sie gleichzeitig zu salpetriger Säure und Stickoxyd reduzieren, welche sich aus der Flüssigkeit als gelbrote Gase entwickeln. Die unzersetzt gebliebene Salpetersäure aber verbindet sich mit den entstandenen Metalloxyden zu salpetersauren Salzen, die gewöhnlich in Wasser löslich und kristallisierbar sind.

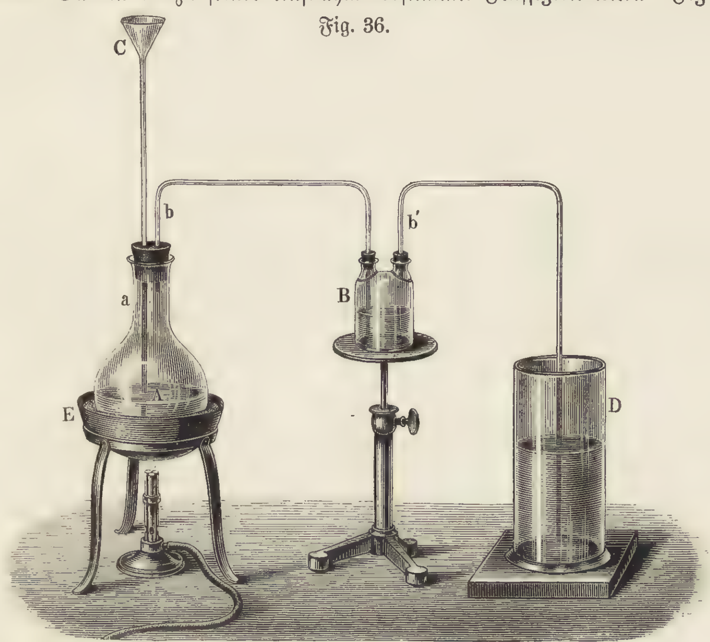
3. Chlor, Cl.

Das Chlor ist gasförmig, und obgleich das Gas vom Wasser etwas absorbiert wird, so ist doch diese Lösung, das Chlorwasser, zu wenig chlorhaltig, als daß es einen Transport verlohnte. Man ist daher, wenn man nicht verdichtetes gasförmiges Chlor in Bomben beziehen will, gezwungen, sich dasselbe selbst herzustellen, was auf verschiedene Weise geschehen kann, sowohl mit Rücksicht auf die Menge des Chlors, die man anwenden will, als bezüglich der dazu benutzten Materialien.

Arbeitet man in kleinem Maßstabe, so verschafft man sich einen gläsernen Kolben, den man in ein Kesselchen von Eisen, mit Sand umgeben (Sandbad), setzen und durch Erhitzen erwärmen kann. Das Ende des Halses vom Kolben darf dabei nicht konisch gegen die Spitze zulaufen, sondern muß gestatten, einen starken Kork von etwa 4 cm Durchmesser und ebenso lang oder noch länger recht dicht einzudrehen. Diesen Kork durchbohrt man mit zwei Löchern, durch welche Glasröhren von etwa 0,6 cm Durchmesser gesteckt werden können. In das eine Loch steckt man einen Glastrichter, dessen Röhre jedenfalls bis soweit in den Kolben hinabgeht, daß sie durch die in den Kolben zu bringende Flüssigkeit unten vollständig abgesperrt wird und welche außerhalb je nach Umständen 30 bis 60 cm hoch sein kann. In das andere Loch steckt man den einen

Schenkel einer zweimal in gleicher Richtung rechtwinkelig gebogenen Glasröhre, wovon der Teil zwischen beiden Schenkeln so lang sein muß, daß er dahin reicht, wo das Gas gewaschen oder ungewaschen benutzt werden soll. Soll das Gas, ohne zuvor gewaschen zu sein, benutzt werden, so läßt man den Schenkel unmittelbar in die Flüssigkeit tauchen, auf welche das Chlorgas wirken soll; soll es dagegen erst gewaschen werden, so geht dieser Schenkel durch einen Kork, der in einer zweihalsigen Flasche steckt, bis auf den Boden und aus dem zweiten Halse durch den Kork geht eine andere ebensolche zweischenkelige Röhre, welche nun das Gas in die zu seiner Aufnahme bestimmte Flüssigkeit leitet. Fig. 36

Fig. 36.



stellt diesen Apparat dar. *A* ist der Kolben, *a* sein Hals, *bb'* zweimal rechtwinkelig gebogene Glasröhren, durch Korke gehend. Die Löcher in den Korken dürfen nicht gebrannt sein; man sticht sie am zweckmäßigsten mit hohlen Blechröhren aus, die von etwas kleinerem Durchmesser sind als die Glasröhren. Es ist vorteilhaft, die Korke vor der Anwendung zu ölen und etwas tiefer als den Rand der Öffnung hineinzudrücken, so daß man darauf noch eine Schicht von Öltonkitt fest aufdrücken kann, weil die Korke allein dem Durchgange des Chlors nicht lange widerstehen würden. *C* ist ein Glastrichter oder Trichterrohr; seine Länge muß mindestens gleich sein der Säule des Waschwassers und der Flüssigkeit, die über der Öffnung des Schenkels steht, aus welchem das Chlorgas zu treten hat. *B* ist zweihalsige Waschflasche; sie braucht nicht groß zu

sein und wird einige Zoll hoch mit Wasser angefüllt. *D* ist ein beliebiges Gefäß, in welches das Chlorgas in eine Flüssigkeit geleitet wird. *E* ist Kesselchen und Sandbad, in welchem die Erwärmung des Kolbens erfolgen kann.

Vor der Zusammensetzung des Apparates muß der Kolben *A* und die Waschflasche *B* beschickt werden. Je nachdem man zur Chlorentwickelung aus Braunstein Salzsäure oder Kochsalz und Schwefelsäure anwendet, wird der Kolben im ersten Falle mit einem nur gröblichen, nicht feinen Pulver von Braunstein, von dem schon bei den braunen Erdfarben die Rede war, etwa zu $^1/_3$ angefüllt, im anderen Falle mit einem innigen Gemische von fein pulverisiertem Braunstein mit $^3/_4$ seines Gewichtes an Kochsalz. In keinem Falle darf man zuviel hineinbringen, weil die schäumende Masse sonst leicht übersteigt, und zu fein gepulverter Braunstein ist ebenfalls zu vermeiden, damit er sich nicht an das Glas fest anlegt und nachher dessen Zerspringen verursacht. Wenn dann der Apparat zusammengesetzt ist, gießt man im ersten Falle in den Trichter konzentrierte Salzsäure, bis der Kolben halb voll und die Trichterröhre, in die Flüssigkeit tauchend, gesperrt ist. Im anderen Falle gießt man auf je 1 Tl. Kochsalz $2^1/_2$ Tle. englische Schwefelsäure hinzu, welche man vorher in einem anderen Gefäße mit 2 Tln. Wasser verdünnt und abgekühlt hat, denn beim heißen Eingießen der Flüssigkeit könnte der Kolben springen. Hinsichtlich des Kolbens kann bemerkt werden, daß man auch anders geformte und sogar Steinzeugflaschen im Notfalle anwenden kann, aber sie zerspringen weit leichter während des Erwärmens und in ihnen läßt sich der Gang nicht beurteilen. Der Glastrichter kann weggelassen werden, wenn man gewohnt ist, die Verbindungsröhre zwischen *A* und *B* mit dem Korke schnell einzusetzen; im anderen Falle würde man durch das sich sogleich entwickelnde Chlor belästigt werden.

Während man in dem ersten Falle zu dem Braunstein Salzsäure in flüssiger Form bringt, hat man in dem anderen Falle Kochsalz und Schwefelsäure neben dem Braunstein, aber das Kochsalz und die Schwefelsäure zersetzen sich in schwefelsaures Natron und Chlorwasserstoffsäure, so daß in beiden Fällen doch nur letztere Säure es ist, die auf den Braunstein wirkt, obgleich der Prozeß durch einen Überschuß von Schwefelsäure etwas geändert wird.

Wenn die Salzsäure und der Braunstein sich treffen, so verbindet sich der Sauerstoff des Braunsteins mit dem Wasserstoff der Salzsäure zu Wasser, während das Chlor der Salzsäure zur Hälfte sich mit dem Mangan des Braunsteins verbindet, zur anderen Hälfte aber Gasgehalt annimmt und entweicht. Der Erfolg tritt augenblicklich ein. Es entwickelt sich sogleich Chlorgas, das nun alsbald durch die Öffnung der Glasröhre in *D* in Blasen austritt, wenn die Luft erst ausgetrieben ist und der Apparat dicht hält. Das Schließen des Apparates ist die Hauptsache, weil sonst das Gas in das Lokal, worin man

arbeitet, tritt und nicht allein sehr belästigend wirkt, sondern leicht für die Gesundheit sehr schädlich wird. Man prüft den Apparat am besten auf vollständigen Schluß, indem man ein kleines Fläschchen mit Salmiakgeist an die Stellen hält, wo die Fugen der Korke sind. Entsteht ein weißer Nebel, so ist der Schluß unvollständig und man muß durch Festdrücken der Korke und durch Kitt abhelfen.

Die erste Gasentwickelung geht, wie gesagt, ohne alle Erwärmung sogleich vor sich und dauert, je nach der Sorte Braunstein, die man anwendete, eine verschieden lange Zeit, um dann nach und nach aufzuhören. Hat man keinen Glastrichter im Kolben, so darf man das vollständige Aufhören nicht abwarten, sonst könnte der Apparat Flüssigkeit aus *D* aufsaugen, indem sich erst die Waschflasche und dann auch der Kolben füllen würde, in welchem Falle das Zurückgestiegene meist verdorben wäre. Man erwärmt deshalb durch gelindes Feuer unter dem Kesselchen, wodurch die Gasentwickelung wieder stärker wird. Wenn alles Chlor entwickelt werden soll, muß man zuletzt soweit erwärmen, daß der Hals des Kolbens heiß wird, und wenn dann kein Gas mehr entwickelt wird, beendigt man die Operation; bei Abwesenheit des Glastrichters nimmt man sogleich die Verbindungsröhre heraus, damit nicht der besprochene Fall des Zurücksteigens beim Erkalten eintrete, wenn sich das Gas zusammenzieht.

Man entleert dann den Kolben und beschickt ihn aufs neue. Zurückgebliebene Braunsteinstückchen sammelt man und benutzt sie wiederholt. Wenn die Flüssigkeit beim Erwärmen so stark schäumt, daß sie aus dem Kolben überzusteigen droht, so muß man die Erwärmung mäßigen. In dem Gefäße *D* richtet man sich nach Kennzeichen, wodurch man die Erreichung des Zweckes beurteilt, und hat die darin enthaltene Flüssigkeit genug Chlor aufgenommen, so kann man entweder neue Flüssigkeit hineinbringen, sie vertauschen oder auch die Chlorentwickelung durch Aufhören mit der Erwärmung unterbrechen.

Die Eigenschaft des Chlors, sowohl in Gasgestalt als auch, vom Wasser absorbiert, als Chlorwasser die meisten Metalle rasch anzugreifen und sich mit ihnen zu Chlormetall zu verbinden, beschränkt die Anwendung von metallenen Gefäßen zur Chlorentwickelung. Es können zwar Bleigefäße sowohl statt des gläsernen Kolbens, als auch Bleiröhren statt gläserner Röhren gebraucht werden; aber auch sie werden nach und nach, weniger bei Anwendung von Kochsalz und Schwefelsäure, von der flüssigen Masse angegriffen, während die Röhren dem trockenen Gase gut widerstehen. Andererseits hat man jedoch bei Anwendung bleierner Gefäße statt der Glaskolben bei der zur Austreibung alles Chlors nötigen Erhitzung ein Schmelzen der Bleigefäße zu befürchten, und man ist daher auf Glas oder Steinzeug beinahe allein angewiesen. Während man sich im kleinen damit auch behelfen kann, ist es um so mißlicher im großen, denn eine große Quantität Chlor in vielen solchen kleinen Apparaten herzustellen,

würde fast unausführbar sein. Man hat sich jedoch zur Darstellung des Chlors im großen durch verschiedene Apparate und auf verschiedene Art zu helfen gewußt, je nachdem man mit Salzsäure und Braunstein, oder mit Kochsalz, Vitriolöl und Braunstein das Chlorgas auf die angeführte Weise zu erzeugen für vorteilhaft findet.

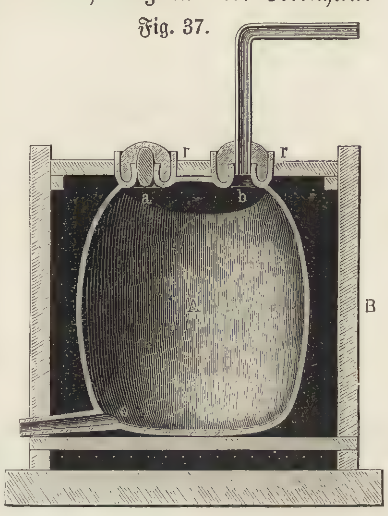
1. Chlorentwickelungsapparat bei Anwendung von Salzsäure und Braunstein. Statt des Glaskolbens benutzt man große Steinzeuggefäße, welche mit einer weiten Öffnung, zum Einfüllen von Braunstein und zum Ausleeren bestimmt, und mit engeren Röhrenansätzen versehen sind, in welchen die Ableitungsröhren angebracht werden. Von den Röhrenansätzen aus wird das Gas durch bleierne Röhren entweder erst gewaschen oder ungewaschen an den Ort des Verbrauches abgeleitet. Wenn das Gas gewaschen werden soll, so leiten die Verbindungsröhren das Gas zuerst in eine kleinere Steinzeugflasche, die in gleicher Weise wie die vorhin beschriebene gläserne mit zwei Hälsen versehen ist. Es ist gut, wenn die statt des Kolbens benutzten steinzeugenen Gefäße ein Ablaßansatzrohr besitzen, durch welches man die zurückbleibende Flüssigkeit ablassen kann. Die Erhitzung dieser Gefäße geschieht weder in freiem Feuer noch im Sandbad, sondern man bewerkstelligt sie durch Wasserdampf. Zu diesem Behufe werden ein oder mehrere solcher Gefäße in einen Kasten von Holz oder Mauerwerk mit hölzernem Deckel so eingesetzt, daß nur die Hälse und aus den Seitenwänden die Ablaßröhren hervorragen, wobei die Fugen durch Filz oder Tuch sorgfältig verschlossen sind, um das Entweichen des Wasserdampfes zu verhindern, der aus einem Dampfkessel in die Kästen zur nötigen Erwärmung geleitet wird, welche, wie bei der Darstellung des Chlors in Glaskolben, so lange erfolgt, bis die bleiernen Gasleitungsröhren anfangen, heiß zu werden. Sonst ist die Operation dieselbe, als wenn man sich gläserner Kolben bedient. Man beschickt mit Braunstein in grobem Pulver oder in Stücken, füllt dann Salzsäure durch das Füllloch, während der übrige Apparat schon in Verbindung ist, hierauf verschließt man auch dieses, worauf die Gasentwickelung beginnt. Entweicht kein Gas mehr oder werden die Bleiröhren heiß, was zusammen eintrifft, so läßt man die Flüssigkeit aus dem Entwickelungsgefäße auslaufen. Man bringt zu dem zurückgebliebenen noch etwas frischen Braunstein und beschickt aufs neue mit Salzsäure, um dann wieder wie vorher zu verfahren. Haben die Steinzeuggefäße kein Ablaßrohr, so muß man sie aus dem Kasten herausheben und ausgießen, wodurch die Arbeit umständlicher wird.

Auch hier hat die Verdichtung der Fugen an den Öffnungen des Gefäßes ihre jedoch leichter überwindbaren Schwierigkeiten, weil sich den Öffnungen eine zweckmäßigere Form geben läßt. Fig. 37 zeigt einen solchen Apparat im Durchschnitt. *A* das Chlorentwickelungsgefäß, *a* Öffnung zum Einfüllen, *b* zur

Ableitung des Gases, *c* Ablaßrohr, *B* Kasten, worin das Entwickelungsgefäß sitzt und in welchen Wasserdampf geleitet werden kann. Die Hälse *a* und *b* ragen aus dem Deckel hervor; sie sind mit einem Rande *r* rundherum umgeben, in welchen Tonkitt eingedrückt werden kann, der dann, mit weichem Leder noch überbunden, eine dichte Verschließung hervorbringt. Der Tonkitt wird dadurch hergestellt, daß man gewöhnlichen fetten Ton sehr fein pulverisiert, ihn mit Leinöl zu einer steifen Masse anmacht, die um so besser ist, je länger man sie in einem eisernen Mörser oder unter hölzernen Stempeln einer Pochmühle zu einer zähen bildsamen Masse bearbeitet hat.

In allen Fällen, sowohl bei dem kleineren Glasapparat als dem vorhergehenden und dem nachfolgenden, wachsen die Schwierigkeiten des Verdichtens mit dem Drucke, unter dem das Gas entweicht. Tritt das Gas nicht tief, so hat es wenig Schwierigkeit, die Dichtung genau schließend zu erhalten; man tut daher gut, die Anwendung des Gases so zu bewerkstelligen, daß ein hoher Druck vermieden wird. Tritt das Gas unter keine Flüssigkeit, oder höchstens einige Zoll unter das Waschwasser, so ist ein gutes Verschmieren und Andrücken des Öltonkittes immer ausreichend.

Fig. 37.

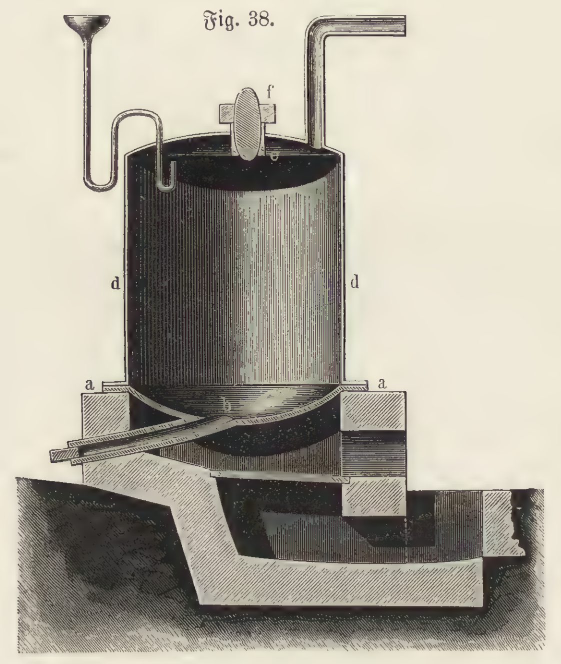


2. Chlorentwickelungsapparat bei Anwendung von Kochsalz, Vitriolöl und Braunstein. Dieser Apparat muß eine größere Erhitzung gestatten. Der nachstehend beschriebene hält das ganze Jahr bei ununterbrochenem Betriebe aus und ist ziemlich befriedigend. Fig. 38 zeigt denselben im Durchschnitt. Er besteht teils aus Eisen, teils aus Blei. Der eiserne Teil bildet eine flache kesselförmige Schale mit vorstehendem Rande, *aa*, der mit Löchern in kurzen Distanzen durchbohrt ist, um eiserne Schrauben durchstecken zu können. Die Schale hat unten ein Ausflußrohr *b*, ihre Eisenstärke kann 2,6 bis 3,9 cm betragen, wogegen der hervorstehende Rand bei 1,9 cm Dicke hinreichend stark ist. Dieser eiserne Teil ist es, durch welchen die Erwärmung der chlorentwickelnden Mischung ohne Gefahr geschehen kann; derselbe ist mit gewöhnlicher Kesseleinmauerung versehen. Der darauf gesetzte bleierne Teil vergrößert das Gefäß und enthält die Füll- und Ableitungsvorrichtungen. Es ist ein Zylinder *dd*, aus 0,6 oder 0,9 cm dicken Bleiplatten gefertigt, ohne Lötung, und nur durch Einschmelzung von Blei zusammengefügt. Der untere Teil ist offen und hat eine der Flansche

der eisernen Schale genau entsprechende Flansche, in welche entsprechende Löcher gebohrt werden. Ein eiserner Ring, zur Verstärkung auf die Flansche gelegt, erlaubt es, mittels hindurchgesteckter Schrauben den Blei- und Kesselrand oder eben die Flanschen so fest zusammenzuschrauben, daß das Gefäß an der Fuge für Flüssigkeiten dicht ist. Vor dem Zusammenschrauben kann man in die Fuge einen Kalkeiweißkitt bringen und das Blei durch Anklopfen ringsherum gut anpassen.

Der obere Teil des Zylinders bildet ein Gewölbe. In demselben befindet sich ein Bleitrichter mit einer innen und außen nach Maßgabe der Figur gebogenen Röhre von Blei, deren Durchmesser weniger als 2,6 cm betragen kann; dann eine Röhre, welche fest mit dem Ableitungsrohre für das Chlor zusammengeschmolzen sein kann; ferner eine 15,6 cm lange, 7,8 cm breite Einfüllöffnung mit Hals von starkem Blei und gebogen, wie die Figur bei *e* angibt. In dieselbe gehört ein mit Blei überzogener hölzerner Keil. Bei dem vorliegenden Apparat ist nur diese Öffnung zu verdichten, weil die Trichterröhre stets von selbst gesperrt ist. Diese Dichtung geschieht durch festes Einschlagen des Keils und Umgeben desselben mit Tonkitt. Die Öffnung *ef* dient zum Einfüllen des Gemenges aus Kochsalz und Braunstein. Nach dem Eintragen desselben wird die Schwefelsäure durch den Bleitrichter zugegossen, entweder auf einmal oder besser, des Aufschäumens wegen, nach und nach; am Ende erhitzt man so weit, daß die Gasableitungsröhre heiß wird, worauf man mit der Feuerung aufhört. Die flüssige rückständige Masse läßt man noch heiß durch das Abzugsrohr ablaufen und beschickt dann den Apparat aufs Neue. Das Heißwerden der Ableitungsröhren ist darum ein Kennzeichen hinreichender Erhitzung, weil von nun an statt mäßig warmen Chlorgases, das sich nicht kondensiert, Wasserdämpfe kommen, die sich verdichten und erhitzend wirken.

Fig. 38.



4. Chlorkalk.

Der Chlorkalk oder Bleichkalk ist ein Gemisch von unterchlorigsaurem Kalk mit Chlorcalcium und Kalkhydrat:

$$Ca(ClO)_2 + x\,CaCl_2 + y\,Ca(OH)_2.$$

Diese Verbindung kann man an Stelle des Chlors in manchen Fällen gebrauchen; sie kommt nur dann in Frage, wenn man das anzuwendende Chlor nicht besonders bereiten will.

Der Chlorkalk wird auf die Weise dargestellt, daß das durch Wasser gewaschene Chlorgas, um trockenen Chlorkalk zu erhalten, in dichte Räume geleitet wird, worin man trockenes, aber vollständig hydratisiertes Kalkhydrat ausgebreitet hat, welches das Gas begierig einsaugt, was durch Umrühren befördert wird. Oder man leitet das Chlorgas in eine mehr oder weniger verdünnte Kalkmilch, und erhält so den flüssigen Chlorkalk, wie er auch entsteht, wenn man den trockenen in Wasser aufrührt. Nur der trockene Chlorkalk wird in chemischen Fabriken zum Behufe des Handels dargestellt und ist ein weißes, bröckeliges, feucht anzufühlendes Pulver von eigenem, chlorähnlichem Geruch, das, in gute Fässer verpackt, verschickt wird. In schlechten, undichten Fässern verliert derselbe an Chlorgehalt und zerfließt. Er löst sich in Wasser nicht ganz auf, indem nicht aller Kalk mit Chlor verbunden und nur der an Chlor gebundene Anteil des Kalkes löslich ist; er zerteilt sich aber darin. Zugesetzte Säuren zersetzen ihn so, daß sie sich mit dem Kalk verbinden und einen Teil des Chlors oder alles austreiben. Darauf beruht nun seine Anwendung zum Behufe der Farbenfabrikation. Statt in eine Flüssigkeit Chlor zu leiten, kann man sie, sofern sonst kein Nachteil daraus entsteht, mit Chlorkalk mischen und eine Säure zusetzen, wodurch dann das Chlor selbst in der Flüssigkeit entsteht und zur innigen Berührung damit und Wirksamkeit gelangt. Wählt man dazu eine Säure, welche mit dem Kalk eine lösliche Verbindung bildet, so bleibt beim nachherigen Auswaschen vom Chlorkalk nichts zurück; deshalb benutzt man hierzu am zweckmäßigsten immer *Salzsäure*. Bei Anwendung von Schwefelsäure würde aus dem vorhandenen Kalk *Gips* gebildet werden; die Säure ist also nur anwendbar, wo der letztere nichts schadet, wenn er der Masse beigemengt bleibt.

Der Gehalt des käuflichen Chlorkalks an anwendbarem, wirksamem Chlor ist sehr verschieden und beträgt selbst bei sehr guter, chlorreicher Handelsware durchschnittlich nicht über 25 Proz., meistens aber weit weniger. Sowohl um die Menge des zur Erzeugung einer bestimmten Quantität Chlor erforderlichen Chlorkalks genau zu erfahren, als auch zur Gewinnung eines sicheren Urteils über den Handelswert eines Chlorkalks ist es durchaus unerläßlich, den letzteren vor der Verwendung oder beim Ankaufe auf seinen Gehalt an *wirksamem*

Chlor möglichst genau zu prüfen. Das Verfahren, das die Chlorkalkfabrikanten und Konsumenten zum Behufe dieser Prüfung anwenden, ist ein sehr verschiedenes; es hat den Namen Chlorometrie erhalten. Für uns genügt es, nur eine Methode von den vielen, die zu gleichem Ziele führen, zu kennen.

Diese einfache und sichere Prüfungsmethode besteht darin, daß man diejenige Gewichtsmenge des Chlorkalks ermittelt, welche erforderlich ist, um vermöge des durch Salzsäure daraus entbundenen Chlors eine bestimmte Gewichtsmenge Eisenvitriol zu oxydieren, d. h. in Eisenoxydsalz zu verwandeln. Zur Ausführung löst man 39,1 Tle. reinen (oxydfreien) Eisenvitriols in einem Becherglase in der 15- bis 20fachen Menge Wassers auf und setzt der Lösung einen Überschuß von Salzsäure zu. Dann wägt man 100 Tle. einer gleichartigen Durchschnittsprobe des Chlorkalks ab, zerrührt ihn sehr sorgfältig in Wasser zu einem feinen Brei und füllt ihn in eine in 100 Grade geteilte Bürette, in welche man noch schließlich so viel Wasser unter fortwährendem Umrühren gießt, daß sie bis zum obersten Teilstriche 0 voll wird. Man gießt nun von dieser Bleichflüssigkeit in die Eisenvitriollösung, rührt mit einem Glasstabe um und prüft, ob eine herausgenommene kleine Probe des Gemisches mit einem Tropfen einer Lösung von rotem Blutlaugensalz noch einen blauen Niederschlag gibt. Ist letzteres der Fall, so setzt man vorsichtig noch Bleichflüssigkeit zu, indem man nach dem Zusatze jene Prüfung wiederholt, und fährt in dieser Weise mit Zusetzen und Prüfen so lange fort, bis das Gemisch durch rotes Blutlaugensalz nicht mehr blau gefärbt wird, also der Eisenvitriol vollständig in Eisenoxydsalz verwandelt ist. Diese Umwandlung wird bewirkt durch das Chlor, welches die der Eisenvitriollösung beigemischte Salzsäure aus dem Chlorkalk frei und daher wirksam gemacht hat. Man liest nun die verbrauchten Teilstriche oder Grade der Chlorkalkflüssigkeit ab und berechnet daraus den Prozentgehalt des Chlorkalks an Chlor in folgender einfacher Weise.

Da die angewendeten 39,1 Tle. Eisenvitriol zu der obigen Umwandlung 5 Tle. freien Chlors erfordern, so sind in den hierzu verbrauchten Teilstrichen oder Graden Chlorkalkflüssigkeit (d. h. in ebenso viel Gewichtsteilen Chlorkalk) in jedem Falle 5 Tle. Chlor enthalten gewesen. Hat man daher z. B. 30 Teilstriche Chlorkalkflüssigkeit verbraucht, so enthalten je 30 Tle. des geprüften Chlorkalks 5 Tle. Chlor, 100 Tle. Chlorkalk daher $\frac{100 \times 5}{30} = 16{,}66$ Tle., d. h. der Chlorkalk enthält $16^2/_3$ Proz. wirksamen Chlors. Die Probe kann bei sehr chlorarmem Chlorkalk noch empfindlicher dadurch gemacht werden, daß man statt 100 Tle. Chlorkalk nur 50 Tle. zu 100 Graden Chlorkalkflüssigkeit zerreibt, also zur Umwandlung des Eisenvitriols die doppelte Zahl Teilstriche Chlorkalkflüssigkeit zu verwenden hat. Die Berechnung ist in diesem Falle die

nämliche wie vorhin, nur daß man selbstredend die gefundenen Chlorprozente schließlich zu verdoppeln hat.

Bei der Anwendung des Chlorkalks richtet man sich dann natürlich gleichfalls nach dem so ermittelten prozentischen Chlorgehalte, indem man z. B. nur die Hälfte von einem Chlorkalk nötig hat, der doppelt so viel Chlor enthält, als von dem anderen, um den gleichen Zweck damit zu erreichen.

5. Darstellung der blauen Cyaneisenfarben.

a) Pariserblau.

Gegenwärtig stellt man ein Blau her, das im Handel Pariserblau genannt wird, obgleich man es in Paris lange noch nicht bereitete, als es im deutschen Handel schon in Menge vorkam und in vielen Fabriken im Großen hergestellt wurde. Es ist dieses die Grundlage für eine Menge anderer blauer Farben.

Es zeigt in seinem Äußeren sowohl als nach der Reinheit der Farbe nicht geringe Unterschiede. Man benutzt zu seiner Darstellung den Weg, erst den S. 281 bereits erwähnten weißen Niederschlag von gelbem Blutlaugensalz mit Eisenoxydulsalz (Eisenvitriol) herzustellen und denselben nachher durch Oxydationsmittel zu bläuen.

Die Herstellung dieses weißen Niederschlages ist indessen an ganz bestimmte Regeln geknüpft und zwar nicht nur deshalb, damit der Niederschlag durch das Bläuen eine schöne Farbe annimmt, sondern damit auch bei seiner Darstellung kein Verlust an Blutlaugensalz eintritt, der leicht möglich ist. Fällt man nämlich eine Auflösung von gelbem Blutlaugensalz mit einer Auflösung von Eisenvitriol, bis die erstere Flüssigkeit mit letzterer keinen Niederschlag mehr gibt, so findet sich zwar kein Blutlaugensalz mehr in der Lösung, aber der Niederschlag kann dasselbe in bedeutender Menge enthalten und enthält es auch immer. Man arbeitet daher lieber mit erfahrungsmäßig ermittelten Gewichtsquantitäten und einem Überschusse von Eisenvitriol, die man als Lösungen vermischt. Damit man aber bei den Verhältnissen sicher ist, daß man in der vorher ermittelten Menge nicht demnach zu wenig Eisenvitriol anwendet, so muß man davon stets eine gleiche, reine und trockene Ware benutzen. Es gibt Eisenvitriol, namentlich aus Vitriol- und Alaunwerken, der beträchtliche Quantitäten Bittersalz enthält; solchen muß man bei dieser Fabrikation ganz ausschließen und den Vitriol anwenden, den man aus Schwefelsäurefabriken erhält und der direkt durch Auflösung von Eisen in Schwefelsäure hergestellt ist. Man kann dann sicher sein, daß 42,5 kg, besser 45 kg dieses Eisenvitriols auf 50 kg Blutlaugensalz vollkommen zur Fällung ausreichen werden.

Es ist auch nicht gleichgültig, wie die Fällung vorgenommen wird. Nach der Erfahrung erhält man keine schöne blaue Farbe, wenn der Niederschlag nicht rein weiß ausfällt oder wenn er Gelegenheit hatte, sich an der Luft zu oxydieren, oder wenn er körnig und grob ausfällt. Man bereitet ihn daher am besten nach folgender Vorschrift: 50 kg gelbes Blutlaugensalz löst man in etwa 250 kg kochenden Wassers und bringt die Lösung in ein Ständchen *A*; 45 bis 42,5 kg Eisenvitriol löst man in ebenso viel Wasser und bringt die Lösung in das Ständchen *B*; man kann bei der Auflösung des Eisenvitriols alte Eisenstücke mit in den Kessel werfen, wodurch etwa in dem Vitriol vorhandenes Oxydsalz in Oxydulsalz verwandelt wird. Beide Ständchen stehen über dem Präzipitierstande, der dreimal so groß an Inhalt ist als jedes der Ständchen, deren Inhalt durch einen Holzkran in den Präzipitierstand gelassen werden kann. Man füllt in den Präzipitierstand etwa 250 kg Wasser und läßt unter beständigem Umrühren den Inhalt beider Ständchen gleichzeitig hineinlaufen, nachdem die Lösungen einige Stunden gestanden und sich klar abgesetzt haben. Es entsteht ein feiner weißer Niederschlag, den man über Nacht sich absetzen läßt, den anderen Tag bringt man ihn auf Leinenfilter und läßt ihn abtropfen, wobei man allerdings nicht vermeiden kann, daß er sich an der Oberfläche etwas bläut. Es entsteht ein speckiger, nicht körniger Teig, der, sobald er so dick geworden ist, daß er auf Spaten sich abnehmen läßt, der Bläuung ohne Verzug unterworfen wird.

Bevor diese Bläuung beschrieben sei, möge angeführt werden, daß der erhaltene Niederschlag auch in dem Falle, wo hinreichend Eisenvitriol vorhanden ist, in seiner Zusammensetzung doch unzersetztes Blutlaugensalz oder Cyankalium mit Cyaneisen enthält. Kann sich derselbe an der Luft bläuen, so ist man imstande, aus der blau gewordenen Masse durch Wasser Blutlaugensalz auszuziehen. Das letztere würde bei der Bläuung des Niederschlages an der Luft offenbar verloren gehen, wenn man diesen Umstand nicht kennen und die Waschwässer nicht benutzen würde; allein heutzutage wird niemand die Bläuung auf diese Weise vornehmen, weil dadurch weder eine Farbe von schönem Äußeren noch von innerer Güte gewonnen werden kann.

Das älteste Verfahren, den weißen Niederschlag zu bläuen, besteht darin, den Teig in einem Kessel bis zum Kochen oder beinahe bis zum Kochen zu erhitzen, ihn heiß in einen hölzernen Stand zu bringen, zu demselben unter Umrühren Salpetersäure und dann englische Schwefelsäure zuzufügen oder umgekehrt in der Reihenfolge zu verfahren. Dabei entsteht ein mächtiges Aufschäumen und Entwickelung salpetrigsaurer Dämpfe entweder sogleich oder erst nach einiger Zeit, was teilweise, wie unten noch näher erörtert ist, von der Temperatur abhängt, die das Gemenge hatte oder beim Zusatz der Säuren erhielt. Man verwendet auf den Niederschlag von 50 kg Blut-

laugensalz gewöhnlich 25,5 kg Salpetersäure von 27° Bé und 18 kg Schwefelsäure von 66° Bé.

Bei dieser Operation treten oft eigene Erscheinungen ein; es kommt vor, daß gleich anfangs schon beim Zusatze der Salpetersäure sich viel salpetrigsaures Gas in Dämpfen entwickelt, oder doch bei Zusatz der Schwefelsäure. Manchmal unterbleibt dies aber und die Gasentwickelung tritt erst stundenlang nachher unter heftigem Aufschäumen ein, was Vorsicht erfordert, damit die Gefäße dann nicht überlaufen. Die gedachte Reaktion ist abhängig teils von der Temperatur des Gemisches, teils noch mehr von einem Eisenüberschuß, der stets ein schnelles Aufbrausen veranlaßt und das sicher gleich eintritt, wenn man zu dem kochenden Brei einige Pfund Eisenvitriol gesetzt hat. Es scheint daher die Einwirkung der Säuren durch die Umwandlung des Eisenvitriols in schwefelsaures Eisenoxyd vermittelt zu werden. Diese Einwirkung besteht darin, daß einesteils dem weißen Niederschlage Eisen, andererseits Kalium entzogen wird. Beide müssen daher erst oxydiert werden, was durch die angewendete Salpetersäure geschieht, die sich dabei zersetzt. Schwer erklärlich ist, warum die Einwirkung durch die Gegenwart von überschüssigem Eisenvitriol beschleunigt wird, wenn man nicht annehmen will, daß schwefelsaures Eisenoxydul die Salpetersäure leichter zersetzt als der weiße Niederschlag, und letzterer sein Kalium leichter an schwefelsaures Eisenoxyd abgibt als an Schwefelsäure und den Sauerstoff der Salpetersäure. Ein Niederschlag, der nicht mit Eisenvitriolüberschuß hergestellt ist, zeigt niemals ein heftiges Aufbrausen und gibt auch kein schönes Blau, selbst wenn man mehr Säure angewendet hat als gewöhnlich.

Wegen der salpetrigen Säure, die sich bei dieser Operation in roten Dämpfen in sehr großen Mengen entwickelt, ist es nicht gleich, wo man sie vornimmt. In Lokalen, welche nicht ganz luftig sind, hat man kaum Zeit, die Säuren zuzufügen, ehe schon das ganze Lokal mit diesem Gase erfüllt ist; man kann dann nicht vermeiden, einige Atemzüge des Gases einzuatmen, welche für die Lungen sehr gefährlich sind. Gentele selbst hatte einmal infolge einer derartigen Einwirkung drei Tage lang die heftigsten Brustschmerzen und lag eine Nacht bewußtlos krank. Man tut daher am besten, die Stände ganz ins Freie zu stellen und sie mit einem zweiteiligen Deckel zu versehen; zwischen beide Deckelteile führt man das Rührscheit ein, in die eine Hälfte bohrt man ein Loch zum Einsetzen eines Trichters, durch welchen man die Säuren aus Flaschen hinzugießt. Man stellt sich dabei so, daß man auf der Seite steht, von welcher der Wind kommt; man kann dann so ziemlich ohne Belästigung das Zugießen der Säuren ausführen, worauf man bedeckt 24 Stunden stehen läßt.

Nach dieser Zeit nimmt man den Brei aus dem Stand heraus, zerrührt ihn in sehr viel Wasser in einem großen Stand, läßt absitzen, zieht die klare Flüssigkeit ab und wiederholt das Auswaschen, je öfter desto besser, bis das

Waschwasser in einer Lösung von Chlorbaryum nur noch eine geringe Trübung hervorbringt. Je öfter das Auswaschen des hartnäckig anhängenden Eisensalzes wiederholt wird, um so reiner und glänzender wird nachher die Farbe. Man filtriert sie auf leinenen Filtern, preßt sie in dünnen Lagen, schneidet in länglich vierkantige Stückchen und trocknet erst langsam an der Luft, dann in einer warmen Trockenstube bei 30 bis 40°. Je schärfer sie ausgetrocknet wird, einen desto größeren Glanz erhält die Farbe. Ihr Glanz ist kupferfarbig, auch hat das Pulver denselben Glanz, wenn es mit dem Finger glatt auf Papier gestrichen wird. Sie zerfällt beim Anfeuchten mit wenig Wasser unter Krachen in ein Pulver, das sich zu einem milden Teig erweicht. Sie ist sehr leicht.

Setzt man die Schwefelsäure vor der Salpetersäure zu, so wird das Blau zwar heller, hat aber zugleich Kupferfarbe. Die Nüance geht dann mehr in die Farbe des Indigos über. Es ist jedoch nicht ermittelt, worin der Unterschied liegt. Man erhält von den angegebenen Quantitäten an Rohmaterial ungefähr 39 bis 39,5 kg Pariserblau, je nach der Reinheit und Trockenheit des Blutlaugensalzes.

Bei den folgenden Sorten des Pariserblaues, die auf andere Art gebläut werden, verfährt man nach der vorgenommenen Bläuung im übrigen auf vorstehend angegebene Weise, daher sei nur noch von den weiteren verschiedenen Methoden des Bläuens die Rede.

Es wurde vorhin erwähnt, daß die Wirkung der beiden Säuren auf den fraglichen weißen Niederschlag in der Entziehung von Kalium und Eisen beruht, welche sich dabei oxydieren müssen, wozu die Salpetersäure den Sauerstoff hergibt; Vitriolöl allein bildet mit dem Niederschlage nur einen weißen Brei, der beim Auswaschen unverändert zurückbleibt. Bringt man aber den Brei in Berührung mit einer Lösung von Eisenchlorid oder von schwefelsaurem Eisenoxyd, so entzieht er diesen Eisenverbindungen Sauerstoff oder Chlor und Säure, und bildet Eisenchlorür bzw. schwefelsaures Eisenoxydul. Das schwefelsaure Eisenoxyd ist im allgemeinen leichter und billiger herzustellen als Eisenchlorid und wird daher meistens vorteilhafter anzuwenden sein. Wegen der Darstellung von schwefelsaurem Eisenoxyd sei auf die S. 283 u. f. hierzu gegebenen Vorschriften verwiesen. Das Eisenchlorid kann man sich jedoch ebenfalls billig dadurch herstellen, daß man Caput mortuum oder fein gemahlenen Eisenstein in kleineren oder größeren Steinzeuggefäßen oder in Glasballons längere Zeit mit Salzsäure digeriert, wodurch eine gelbe Lösung entsteht, die man hell von dem ungelöst gebliebenen Rückstande dekantiert. Es verursacht keine nachteilige Wirkung, wenn in den Lösungen beider genannten Eisenverbindungen freie Säure vorhanden ist.

Um das Bläuen nun unter Anwendung der erwähnten Eisenoxydsalze auszuführen, bringt man den weißen Niederschlag ebenso wie bei der vorigen

Methode zum Kochen und entleert ihn dann in einen Stand. Dann wird so viel und so lange wiederholt eimerweise von jenen Eisenoxydlösungen hinzugegeben, bis eine abfiltrierte Probe nach einigem Stehen zeigt, daß Eisenoxydsalz in der Lösung im Überschusse vorhanden ist und die Flüssigkeit nicht bloß einen weißen oder blaßblauen, sondern dunkelblauen Niederschlag mit Lösung von gelbem Blutlaugensalz gibt. Es ist alsdann die Bläuung vollendet und der blaue Brei kann weiter verarbeitet werden. Diese Bläuungsweise ist nicht nur sehr billig, sondern auch sehr einfach. Die abfallenden Flüssigkeiten, welche Eisenoxydul- und Eisenoxydsalz enthalten, könnte man zwar benutzen, aber ihre Anwendung ist zum Behufe der Farbenfabrikation zu unsicher, daher sie gewöhnlich weggegossen werden. Ist eine chemische Fabrik mit einer Farbenfabrik vereinigt, so ist eine anderweitige zweckmäßige Verwendung eher möglich.

Ebenso wie die Oxydsalze des Eisens kann das Manganchlorid verwendet werden. Das Verfahren des Bläuens ist ganz und gar dasselbe, aber unter den allermeisten Verhältnissen wird man nicht imstande sein, sich das Manganchlorid entsprechend billig wie das Eisenchlorid herzustellen. Am einfachsten erhält man es, wenn man gewöhnlichen Braunstein kalt mit verdünnter Salzsäure digeriert; da derselbe stets etwas Manganoxyd neben Mangansuperoxyd enthält, so wird jenes gelöst und dieses bleibt allein zurück, so daß man es als gereinigten Braunstein wieder verkaufen oder zur Chlorbereitung weiter benutzen kann. Mit der erhaltenen Lösung von Manganchlorid, die jedoch leicht zersetzbar ist, verfährt man wie vorhin mit den Eisenoxydlösungen. Zurück bleibt dann schließlich eine Lösung von Manganchlorür, die eisenhaltig ist und, weil gleichfalls schwer verwendbar, gewöhnlich weggelassen wird.

Zu den Methoden, welche noch zum Bläuen des Niederschlages dienen und bei guter Leitung der Operation recht glänzende Produkte geben, gehören auch die, bei welchen als oxydierendes oder Kalium und Eisen entziehendes Agens Chlor direkt oder indirekt angewendet wird. Man kann zum Anbläuen sich recht gut eines Gemisches von Salpetersäure und Salzsäure bedienen, welches man sich aus 50 kg Salpetersäure von 30° Bé und 35 kg Salzsäure von 22° Bé in Glasflaschen vorrätig mischt. Von dieser Mischung gießt man nach und nach zu dem in einem hölzernen Stand befindlichen Brei so viel, als die Farbe an Feuer und Tiefe noch zunimmt. Um diesen Punkt durch Vergleich der Farben festzustellen, streicht man eine Probe des gebläuten Breies auf eine Glastafel, die rein ist, die zweite Probe macht man so, daß man von demselben Brei etwas in ein Glas bringt, noch einige Tropfen Säure hinzufügt und davon auch auf das Glas streicht. Ist die entstandene Farbe nicht schöner geworden, so ist genug Säure zugesetzt. Zeigt die Probe einen Stich ins Grünliche, so hat man zu viel Säure zugesetzt und man kann den Fehler aufheben, wenn man zur Hauptmasse wieder behutsam von dem weißen Nieder-

schlage hinzufügt, bis wieder die schönste blaue Farbennüance hervorgetreten ist. Man verbraucht zu einem Niederschlage aus 50 kg Blutlaugensalz von dem obigen Gemische aus Salpeter- und Salzsäure ungefähr 25 kg. Die weitere Verarbeitung der gebläuten Ware kann dann sogleich erfolgen, wenn die richtige Färbung eingetreten ist.

Für den Fall, daß das Blau nicht als Pariserblau in den Handel gelangen soll, sondern etwa dient, um anderweitig zu geringen Blaus verwendet zu werden, kann auch die Bläuung durch Chlorkalk und Salzsäure bewerkstelligt werden. Zu diesem Behufe rührt man den Brei mit etwa 30 bis 35 kg konzentrierter Salzsäure auf und setzt nun von einer Milch, aus Chlorkalk in Wasser zerrührt, so lange zu, bis wie oben die höchste Nüance der Farbe erzielt ist. Soll jedoch das Blau rein sein und als Pariserblau in den Handel kommen, so verfährt man zwar hinsichtlich der Bläuung ebenso, aber man verwendet statt einer Milch von Chlorkalk eine reine und klar abfiltrierte Lösung desselben, so daß keine der unlöslichen Beimischungen des Chlorkalkes mit unter die Farbe geraten kann. Die Salzsäure macht bei diesem Verfahren das Chlor aus dem Chlorkalk frei und dieses wirkt nun wie direkt zugeführtes freies Chlor. Wenn die richtige Intensität der Farbe hervorgerufen ist, kann sogleich zum Auswaschen geschritten werden.

Wenn man sehr reine Stücke von Braunstein besitzt, so kann man durch Schwefelsäure und das gröbliche Pulver von diesen Stücken, von welchen man das feinste Pulver abgewaschen hat, auch eine ähnliche Operation ausführen, indem man den Brei damit längere Zeit warm in Steinkrügen digeriert, bis die rechte Farbe erzielt ist. Bei Zusatz von Salzsäure geht jedoch die Operation viel schneller vor sich. Man schlämmt dann das Blau von den gebliebenen Braunsteinresten ab.

Diese beiden letzten Methoden des Bläuens bieten keine anderen Vorteile vor dem direkten Bläuen mit Chlor, als daß der Chlorentwickelungsapparat erspart wird. Aber man arbeitet mit direkt angewendetem Chlor weit sicherer. Zu diesem Behufe bringt man zu dem Farbenteig einige Pfund Salzsäure und soviel Wasser, daß derselbe die steife Breiform verliert. Dann bringt man ihn in einen flachen Stand und läßt unter öfterem Umrühren aus einem Chlorentwickelungsapparate Chlorgas einströmen, so rasch es der Apparat liefert. Die milchige Masse wird zusehends blau. In der Flüssigkeit, die man von der blauen Masse von Zeit zu Zeit probeweise abfiltriert, findet sich so lange Eisen als Oxydulsalz, bis der Brei völlig gebläut ist; dieselbe gibt daher mit gelbem Blutlaugensalz einen bloß bläulichen Niederschlag. Fängt derselbe aber an, dunkelblau zu werden, so ist die Bläuung durch das Chlor beendigt und man hört mit dem Einleiten auf oder nimmt das Blau zum Abwässern heraus und beschickt das Gefäß mit frischem zu bläuendem Niederschlage.

Man kann endlich auch ein Gemisch von doppelt chromsaurem Kali und Schwefelsäure zur Bläuung anwenden. Jetzt, wo das saure chromsaure Kali billig zu haben ist, macht dieses Salz das damit gebläute Produkt nicht viel teurer, als wenn man mit Salpetersäure bläut. Zur Bläuung des Niederschlages aus 50 kg gelben Blutlaugensalzes sind nötig 10,5 kg saures chromsaures Kali und 24 kg Schwefelsäure, wobei ein geringer Überschuß von Chromsäure in der Lösung bleibt. 9 kg saures chromsaures Kali reichen nicht ganz aus. Verfährt man so, daß man erst die Lösung des chromsauren Kalis in etwa der fünffachen Wassermenge zu dem Brei hinzurührt, wodurch er schon blau wird, und dann die Schwefelsäure, so erhält man nach dem Auswaschen ein sehr feuriges, kupferglänzendes Pariserblau. Verfährt man dagegen umgekehrt und fügt erst die Schwefelsäure hinzu, so erhält man ein helles Stahlblau von weniger Kupferglanz, sogenanntes Miloriblau.

Wenn die Blaus nach irgend einer dieser Methoden hergestellt sind, so ist es noch notwendig, sie von den anhängenden Säuren und Salzen zu befreien. Der Teig wird zu diesem Zwecke in großen Ständen oder Holzgefäßen mit viel Wasser aufgerührt, dann stehen gelassen, bis man einen großen Teil der Flüssigkeit hell von der Farbe abziehen kann, die sich mehr oder weniger tief abgesetzt hat. Man läßt dann wieder frisches Wasser zufließen und vollführt das Auswaschen fünf- bis sechsmal nach der allgemeinen Regel des Auswaschens, worauf zum Filtrieren geschritten wird, wozu ziemlich dichte Leinwandfilter, auf Tenakeln befestigt oder in Standgefäßen als Säcke angebracht, dienen können. Der erhaltene steife Brei wird dann gepreßt, auf der Presse in vierkantige längliche Stücke geschnitten und erst in gewöhnlichen Trockenstuben, zuletzt in Räumen getrocknet, in denen eine Temperatur von 100° oder darüber gegeben werden kann.

In allen Fällen ist die Ausbeute ungefähr dieselbe und die Blaus, wenn sie regelrecht hergestellt sind, erhalten ein dunkles, sehr kupferglänzendes Ansehen. Örtliche Umstände müssen bestimmen, welche Methoden man anwenden will. Die Bläuung mit Chlor ist jedenfalls die billigste, aber am wenigsten verbreitet, weil damit die Anschaffung eines Chlorentwickelungsapparates verbunden ist.

Merkwürdig und erwähnenswert ist die Tatsache, daß die durch Eisenoxydsalze mit gelbem Blutlaugensalz erzeugten Niederschläge, obgleich dieselben eine ungemein intensive blaue Farbe besitzen, auch die nämliche Zusammensetzung zu haben scheinen, wie die anfangs weißen und nachher gebläuten Blutlaugensalzniederschläge, dennoch niemals Blaus liefern, die nach dem Trocknen sich, was Farbe und Glanz betrifft, mit jenen ersteren messen können, so daß dieser so kurz scheinende Weg zur Darstellung blauer Farben in den deutschen Farbenfabriken wenigstens nie zu einer Aufnahme gelangen konnte.

Es kommen noch einige andere Abarten von Pariserblau im Handel vor. Die eine Sorte hat eine mehr stahlblaue Nüance; sie wird aus dem gebläuten, wohl ausgewaschenen Brei von Pariserblau erhalten, indem man ihn in einem Kessel zum Kochen erhitzt und mit $^1/_4$ bis $^1/_8$ des Gewichtes, das er an trockenem Pariserblau enthält, von Blutlaugensalz kocht, welches dieser Niederschlag teils aufzunehmen, teils in rotes Blutlaugensalz zu verwandeln scheint. Das so erhaltene Blau wird dann wieder wie das Pariserblau gewaschen und getrocknet. Es scheint jedoch diese Farbe, welche vielleicht mit der folgenden ganz identisch ist, keine großen Vorzüge zu besitzen, obwohl sie teurer im Preise gehalten wird.

Diese folgende hat den Namen Turnbulls Blau und scheint nur in England dargestellt zu werden. Man erhält sie ganz einfach, indem man eine Auflösung von reinem Eisenvitriol kalt mit so viel einer Lösung von rotem Blutlaugensalz versetzt, als noch dadurch ein blauer Niederschlag hervorgebracht wird, den man nun ganz einfach abwässert und trocknet.

Die Hauptbestandteile dieser blauen Farben sind Ferrocyaneisen und Ferricyaneisen nebst Wasser. Ihr Unterschied in der Farbe scheint davon abzuhängen, in welchem Verhältnisse die beiden Verbindungen gemischt sind und ob der weißen Verbindung alles Kalium entzogen ist oder nicht. Letztere beiden erwähnten Farben scheinen noch Blutlaugensalz enthalten zu müssen, wenn denselben das ihnen eigene Äußere zukommen soll. Die in älteren Zeiten aus Blutlaugen gewonnenen Berlinerblaus, wenn aus denselben die Tonerde durch Säuren ausgezogen wurde, stellten im Grunde nichts anderes dar, als die angeführten Blaus, nur hatten sie wegen der Bereitungsweise nicht jene Lebhaftigkeit erlangt, vielleicht enthielten sie auch weniger Ferricyaneisen.

b) Berlinerblau.

Die alten Bereitungsweisen des Berlinerblaus bestanden darin, daß man Blutlauge, die der Hauptsache nach eine Lösung von Blutlaugensalz und kohlensaurem Kali war, mit einer Auflösung fällte, welche Eisenvitriol oder andere Eisensalze und daneben Alaun oder Zinkvitriol, oder Bittersalz enthielt, welche letzteren Salze in vorwiegender Menge angewendet wurden. Dadurch wurden Fällungen erhalten, welche einesteils den weißen Niederschlag enthielten, den das Blutlaugensalz mit dem schwefelsauren Eisensalz allein geben würde, aber auch diejenige Tonerde, das kohlensaure Zinkoxyd oder die Magnesia, welche das kohlensaure Kali nebenbei aus dem zugemischten Salze fällte. Den erhaltenen Niederschlag ließ man an der Luft oder durch Auswaschen mit viel lufthaltigem Wasser blau werden, wobei allerdings Blutlaugensalz verloren ging. Man erhielt so Blaus, welche die mitgefällten weißen Körper aufs innigste eingemengt enthielten; je mehr die letzteren betrugen, desto heller wurden die Berlinerblaus und umgekehrt. Bei dunkeln Sorten fällte man bloß mit Eisen-

vitriol und löste durch Zusatz einer Säure das zugleich mitgefällte Eisenoxydulhydrat wieder auf, bläute aber auf dieselbe Weise. Bei dieser Bereitungsmethode kamen die Berlinerblaus in jenen Zeiten doch teurer zu stehen als jetzt, denn man verwandte als weiße Körper zur Beimischung teure Erden oder Oxyde, die ebenso gut durch andere billigere weiße Körper ersetzt werden können, und verschwendete zu diesem Behufe Pottasche, sowie schließlich Säure, um durch Pottasche gefälltes Eisenoxydul zu entfernen, ohne weiter Nutzen davon zu erzielen. Heutzutage wird daher rationell verfahren; man stellt die Blaus für sich her und zwar als Pariserblaus, und vermischt sie mit billigeren weißen Körpern, wenn sie noch teigförmig sind; diese Körper tun dieselben Dienste, wie früher die Tonerde, das kohlensaure Zinkoxyd oder die Magnesia. Solche Körper, die im allgemeinen als Zusatz angewendet werden, sind Stärke, Schwerspat, Gips, gebrannte und feingemahlene Tone oder Kaoline, selten etwas anderes. Jede Fabrik hat darin ein eigenes Sortiment und wendet diese Stoffe in verschiedenen Verhältnissen an. Diese erst für sich feingemahlenen Körper werden ganz einfach mit dem Teige des Pariserblaus gemischt und hierauf so oft wiederholt durch eine Farbenmühle gemahlen, bis die weißen Körper nach dem Trocknen des Gemisches nicht mehr als weiße Punkte in der Farbe erkannt werden können.

Um die Güte eines Berlinerblaus zu beurteilen, welche einzig von ihrem Gehalte an Pariserblau in 100 Teilen abhängt, genügt gegenwärtig das Ansehen nicht, denn der Gehalt an Blau kann bei ganz gleichem und namentlich gleich dunklem Ansehen doch ein ganz verschiedener sein. Dies kommt davon her, daß die genannten üblichen Zusätze durch ihre außerordentlich verschiedene Deckkraft, derselben Menge Pariserblau beigemischt, dessen Farben sehr ungleich herabdrücken. Stärke kann in sehr großer Menge beigefügt werden und das Blau behält doch eine sehr dunkle Farbe, die ins Kupferfarbige zieht. Sie erteilt der Farbe aber eine gewisse Leichtigkeit, so daß Stücke davon keinen erdigen Zusatz vermuten lassen. Schwerspat drückt die Farbe wegen seiner größeren Deckkraft schon viel bedeutender bei gleichem Gewichte herab und macht das ganze Gemisch verhältnismäßig viel schwerer. Es folgt dann der Gips und endlich der gebrannte Ton, welche beide die Farben zwar nicht so schwer machen, aber in einem noch viel größeren Maße herabbringen.

Es sei hier noch des Verfahrens von Donath und Ornstein (D. R.-P. Nr. 110097) Erwähnung getan, wonach Berlinerblau aus der gebrauchten Gasreinigungsmasse dargestellt werden soll. Dieselbe wird mit Schwefelkohlenstoff entschwefelt und mit mäßig verdünnter Salzsäure (1 : 3) behandelt, welche das freie Eisenoxyd in Lösung bringt. Aus dem Rückstande wird das Berlinerblau mittels konzentrierter roher Salzsäure ausgezogen, d. h. gelöst und dann mit Wasser wieder ausgefällt.

c) Mineralblau, Hamburgerblau, Fingerhutblau.

Diese Farben wurden früher ganz so bereitet wie die Berlinerblaus, nur waren die Sorten wegen der noch größeren Beimischung jener mitgefällten weißen Niederschläge noch viel heller als das Berlinerblau. Es wurde meistens als Beimischung Tonerde mitgefällt und der Niederschlag abfiltriert, dann mit einer konzentrierten Alaunlösung gekocht, wobei der weiße Körper sich um vieles vermehrte, indem die Tonerde in diesem Falle zur Bildung eines weißen erdigen Körpers Anlaß gibt, der sowohl Schwefelsäure, Tonerde, als schwefelsaures Kali enthält. Das Blau wurde dann ausgewaschen und getrocknet und bildete eine hellblaue Farbe, welche einen sehr feinen erdigen Bruch hatte und sich leicht in Wasser zerteilte. Heutzutage werden alle die genannten Blaus gerade so aus dem noch nassen Pariserblau hergestellt wie die Berlinerblaus, nur mit dem Unterschiede, daß die Menge der weißen Zusätze noch viel bedeutender genommen wird, wodurch die Farben heller werden. Übrigens werden dieselben Zusätze angewendet und ganz auf dieselbe Weise wie vorhin angegeben dem Pariserblau beigemengt.

Die Form des Berlinerblaus und Mineralblaus sind kleine vierkantige lange Stückchen. Sie werden dadurch erhalten, daß man den gemahlenen Teig unter Farbenpressen in etwa 1,3 bis 1,9 cm dicken Lagen zwischen Tuch preßt. Nach dem Pressen wird der flache Farbenkuchen in geraden Linien von z. B. 1,3 cm nach der Breite zerschnitten, dann in die Länge von 7,8 bis 10,4 cm. Die Stücke werden abgehoben, auf Bretter gebracht und gut ausgetrocknet, entweder an der Luft oder in Trockenzimmern. Andere Formen kommen selten mehr vor, wie z. B. beim Fingerhutblau, welches in fingerhutähnlichen Vertiefungen in Gipsformen getrocknet wurde.

Da die sämtlichen hier erwähnten blauen Farben teils wegen der Natur ihrer weißen Zusätze, teils wegen der Beschaffenheit der dazu verwendeten eigentlichen Blaue sehr verschiedene Zusammensetzungen haben können und zwar bei gleichem äußeren Ansehen, so würde es nichts nützen, Vorschriften zu ihrer Bereitung anzuführen, indem der Fabrikant durch kleine Proben leicht ermittelt, wie er eine vorteilhafte Mischung mit den erwähnten Zusätzen für eine gewisse Sorte zu machen hat. Jedoch sei hier gesagt, daß *schwere Sorten auf Zusatz von viel Schwerspat, leichte, im Bruche nicht glatte auf Zusatz von viel Stärke, im Bruche erdige auf Zusatz von gebranntem Ton, sehr harte und rauhe im Bruche auf Zusatz von Gips schließen lassen.* Sehr stärkemehlhaltige Sorten geben, zerrieben in kochendes Wasser geworfen, einen nach dem Erkalten elastischen Brei.

Für den Konsumenten gibt es einfache Proben, die übrigens auch der Fabrikant zum Vergleiche seines Fabrikates mit anderen vorteilhaft anwenden

kann. Sie beruhen darauf, daß man die Deckkraft der Blaus gegen Weiß und ihre Nüancierung durch Gelb vergleicht. Wenn man 1 g eines zu prüfenden Blaus mit Öl fein reibt und dann z. B. 10 g einer Bleiweißsorte zusetzt, so wird man ein helles Blau erhalten. Reibt man nun von einem damit zu vergleichenden anderen Blau ebenfalls 1 g mit Öl ab und setzt von dem nämlichen Bleiweiß in Quantitäten von je 1 g so viel zu, bis das Blau eben so hell ist wie vorhin, so wird man von dem Bleiweiß für das andere Blau entweder mehr oder weniger als 10 g bedürfen. Bedarf man davon mehr, so ist die Farbe offenbar besser und umgekehrt schlechter, wenn man weniger zusetzen kann; der Wert der Blaus verhält sich wie die angewendeten Bleiweißmengen. Hätte man z. B. nur 5 g Bleiweiß im letzteren Falle anwenden können, so wäre das Blau auch nur halb so viel wert gewesen als das erstere, wiewohl es dem äußeren Ansehen nach auf gleiche Güte schließen ließe. Der Fabrikant kann daraus folgern, daß das erstere Blau mehr der deckenden Zusätze enthält, das letztere mehr der weniger deckenden, als Stärke und Schwerspat.

Auf diese Weise vergleicht man das Blau mit Gelb versetzt. Man zerreibt die eine Sorte mit einer gewissen Quantität Chromgelb durch einen kleinen Glasreiber auf einer Glasplatte und erhält so eine Nüance von Grün. Dann ermittelt man, wie viel das andere Blau von demselben Gelb erfordert, um dieselbe Nüance Grün herzustellen, wozu man um so mehr nötig haben wird, je besser dieses Blau ist als das erstere. Beide Prüfungsarten geben ungefähr dasselbe Resultat und man berechnet die Güte auf gleiche Weise. Man kann bei letzterer Prüfung zugleich auf die Reinheit der blauen Farbe einen Schluß machen. Nach dem Trocknen der beiden Grüns wird eines oder das andere reiner grün oder feuriger erscheinen; in diesem Falle ist auch das Blau ein schöneres oder reineres und gibt, wie man es auch anwendet, ein vorteilhafteres Resultat.

Alle diese Farben zeigen hinsichtlich ihres Verhaltens gegen Luft, Licht, äußere Einflüsse ein gleiches Verhalten wie das Pariserblau, welches der färbende Körper ist, und das Verhalten dieses letzteren soll daher noch erwähnt werden.

Das Pariserblau hat zwar eine große Beständigkeit gegen Luft und Licht, aber denselben ausgesetzt bleicht es doch nach und nach aus; am besten bemerkt man dies bei den grünen Farben, die mit dessen Hilfe hergestellt sind, da diese nach und nach immer gelbgrüner werden. Es hat eine außerordentliche Deckkraft, so daß einigermaßen dunkle Farben einen so dunkeln Anstrich geben, daß derselbe schwarz aussieht. Es hat sehr viel Öl zum Anreiben nötig, je nach seinen Versätzen von 30 bis 15 Proz., um so weniger, je mehr es namentlich zugesetzten Schwerspat enthält. Als Wasserfarbe ist das Blau in jeder Hinsicht gut anwendbar, aber nicht auf frischen Kalkwänden oder als Kalkfarbe, denn

der Kalk zerstört das Pariserblau unter Bildung von Cyaneisenkalk und Abscheidung von gelbem Eisenoxyd. Alkalien wirken ebenso. Die Farbe wird von schwefelhaltigen Gasen, namentlich von Schwefelwasserstoffgas, leicht angegriffen und schmutzig, was man leicht an hellen Sorten oder ihren Anstrichen wahrnehmen kann. Farben, welche saurer Natur sind, lassen sich ohne Nachteil zumischen, dagegen nicht alkalische Farben oder solche, die wegen unvollkommenen Auswaschens etwas kohlensaures Alkali oder Ätzkalk enthalten. Mit rein gelben Farben gibt es ein vollkommen reines Grün, das durch die Menge des Gelb nüanciert wird.

d) Neublau, Waschblau.

Diese Farbe enthielt ursprünglich kein Pariserblau, sondern bestand aus Stärke und Indigocarmin. Aber mit der Zeit wurde ein Teil des Indigos in derselben durch Pariserblau ersetzt, bis der Indigo daraus ganz verschwand und das Pariserblau ihn ganz ersetzte. Es kommen nun im Handel unter dem Namen Neublau gewöhnlich die bloß Pariserblau enthaltenden Sorten vor; die mit Indigo bereiteten Sorten haben dagegen den Namen Indigoneublau erhalten; von ihnen wird nachher noch die Rede sein. Jedoch gibt es auch unter den letzteren solche, deren Farbstoff nicht bloß Indigo, sondern teilweise auch Pariserblau ist.

Obgleich nun diese Farbe keine Malerfarbe ist, sondern vielmehr zum Bläuen der Wäsche, des Papiers usw. ihre Hauptanwendung findet, so soll doch ihre Herstellung erwähnt werden.

Wie schon gesagt, ist das hier in Rede stehende Neublau ein Gemenge aus Stärke, namentlich Kartoffelstärke und Pariserblau. Zu dem noch breiförmigen Teige des Pariserblaus wird das 10- bis 30fache des Gewichtes des trocken gerechneten Pariserblaus an Kartoffelstärke eingerührt, wenn nötig noch mit Wasser. Das Ganze wird auf Farbmühlen mehrere Male als dicker Teig durchgemahlen, je öfter desto besser. Der Teig wird in eine Trockenstube oder einen warmen Raum gebracht, worin sich Trockenregale, Trockenbretter und ein oder mehrere Tische befinden. Die Trockenbretter sind gehobelte Bretter, am Rande mit einer kleinen Leiste versehen, die höchstens 0,3 cm hoch ist. Auf diese Trockenbretter, welche man zu diesem Behufe auf den Tisch legt, streicht man von dem gemahlenen Teige eine 0,3 cm dicke Schicht auseinander und stellt sie zum Trocknen in die Regale. Während des Aufstreichens auf die nachfolgenden Bretter beobachtet man den Zustand der Trockenheit des Teiges auf den schon bestrichenen Brettern fortwährend und wenn sie so weit fortgeschritten ist, daß man jenen Teig mit einem Messer mit mehreren gleichweit voneinander abstehenden Klingen nach der Länge und Breite in lauter kleine viereckige, durch den Abstand der Klingen bestimmte Stücke zerschneiden kann,

ohne daß der Teig wieder zusammenläuft, so tut man dies sogleich, denn ein weiteres Trocknen würde derselbe nicht mehr zulassen. Nach dem Zerschneiden läßt man, unter Fortsetzung der beschriebenen Arbeiten, das Trocknen weiter fortschreiten und wenn die Stücke so weit abgetrocknet sind, daß sie sich mit einem dünnen, kupfernen, darunter geführten Spatel heben lassen, ohne daß sie ihre Form verlieren, so werden sie von den Brettern losgemacht und das, was sich auf mehreren Brettern befindet, auf einzelne Bretter gebracht und getrocknet, wobei man zugleich an Raum gewinnt. In dem Trockenheitszustande, wie man die Stückchen von den Brettern losmacht, haben sie nur einen geringen Zusammenhang; ihre Farbe sieht viel heller aus als vorher und die Stärke läßt sich durch einen seidenartigen Glanz erkennen. Durch das völlige Austrocknen werden sie aber ziemlich hart; einzelne zusammenklebende Stückchen zerbricht man. Die trockenen Partien werden in Fässer getan und die Arbeit in der Trockenstube so fortgesetzt, bis aller Teig aufgearbeitet ist. Alle Abfälle, untaugliche Stücke, oder die wegen unzeitigen Zerschneidens der Form nach mißratenen, rührt man wieder unter den Teig, wo sie rasch erweichen und keine Schwierigkeiten beim Verarbeiten verursachen.

Die Farbe ist nach dem Abnehmen von den Brettern fertig, aber man will ihr gewöhnlich noch ein besseres Aussehen geben, was durch das Pudern geschieht, eine Arbeit, die zuweilen auch an anderen stückigen Farben vorgenommen wird, um das Äußere derselben zu verbessern. Zu diesem Behufe benutzt man gewöhnlich ein Rollfaß, d. h. ein Faß mit einer Achse durch die Mitte, um welche man es mittels einer Kurbel herumdrehen kann. An dem Bauche des Fasses ist eine Öffnung zum Einfüllen angebracht, welche durch einen passenden Deckel, durch Leder gedichtet und mit einem Keile festgemacht, verschlossen werden kann. Dieses Faß füllt man etwa bis zu $^3/_4$ mit den Neublaustückchen an und bringt dazu einige Prozente zu feinem Pulver zerriebenes und feingesiebtes Pariserblau, verschließt und läßt nun einige Stunden umdrehen. Dadurch werden alle Flächen des Blaus mit dem dunkeln Staube überzogen und es erhält ein schönes Ansehen. Man nimmt es nun heraus und siebt den Staub samt zerbrochenen Stücken durch ein Sieb mit weiten Maschen ab, worauf die Ware zum Verpacken fertig ist. Den Staub und Stücke, die davon abgesiebt worden sind, benutzt man bei der weiteren Fabrikation als Zusatz zu demselben Blau, unter Berücksichtigung seines Gehaltes an trockenem Pariserblau.

Das Neublau weicht sich in Wasser leicht auf. Als Malerfarbe würde es ungefähr dieselben Eigenschaften zeigen, wie ein sehr stärkehaltiges Berlinerblau.

Die sämtlichen vorstehend angeführten Blaus, welche ihre Farbe dem Gehalt an Pariserblau verdanken und sich nur nach der Menge der letzteren und der eingemengten Zusätze voneinander unterscheiden, zeigen natürlich, was

die Farbe selbst betrifft, bei ihrer Anwendung das Verhalten und den chemischen Charakter des Pariserblaus, ihrer farbengebenden Grundlage. Das reine Pariserblau ist in trockenem Zustande nicht unveränderlich am Lichte, sondern verliert seine Farbe allmählich. Da es sehr dunkelblau ist, so fällt diese Veränderung bei dem reinen Pariserblau nicht ins Auge, tritt jedoch deutlich bemerkbar hervor bei den helleren gemischten Sorten und noch mehr bei den grünen Farben, welche aus einer Mischung des Blaus mit Gelb hergestellt werden. Diese grünen Farben werden in ganz kurzer Zeit heller und hellgrün, namentlich wenn sie dem direkten Sonnenlichte ausgesetzt sind. In Öl aufgestrichen, scheint diese Veränderung viel langsamer vor sich zu gehen, wohl weil sie durch das die Farbe bedeckende Öl erschwert wird. Alle Alkalien, Kali, Natron, Ammoniak, auch die alkalischen Erden, welche wenig in Wasser löslich sind, entziehen dem Pariserblau Cyan und entfärben es mehr oder weniger rasch, daher stehen weder das reine Pariserblau noch solche Farben, die es enthalten, auf Kalk. Sogar kohlensaure Salze wirken nach und nach darauf ein. Lösungen von Ätzkali oder Ätznatron, mit Pariserblau digeriert, bilden damit einerseits eine Lösung von gelbem Blutlaugensalz, andererseits hinterlassen sie die dem Gehalte des Pariserblaus an anderthalb Cyaneisen entsprechende Eisenmenge in Form von Eisenoxydhydrat als ungelösten Rückstand. In analoger Weise wirkt Ammoniak. Dieses Verhalten der Ätzalkalien benutzt man, um den Gehalt einer blauen Farbe an reinem Pariserblau in folgender Weise quantitativ zu ermitteln.

Digeriert man z. B. 5 g der zu prüfenden blauen Farbe mit Ätzkalilauge (welche gewöhnlich keinen der Zusätze so löst, daß er bei der nachfolgenden Behandlung wieder gefällt wird), bis alle blaue Färbung verschwunden ist, gießt dann die entstehende Lösung ab, wäscht den Rückstand mehrere Male mit Wasser aus, was durch Dekantieren geschehen kann und vereinigt alle Flüssigkeiten, so erhält man in der gesamten alkalischen Lösung genau dieselbe Menge von gelbem Blutlaugensalz, aus welcher das nunmehr zersetzte Pariserblau sich ursprünglich gebildet hat. Denn sämtliches Cyan des letzteren ist in das zurückgebildete Blutlaugensalz wieder übergegangen. Aus dem ungelöst gebliebenen Rückstande, welcher teils die Zusätze der Farbe, teils das aus der Zersetzung des Pariserblaus hervorgegangene Eisenoxydhydrat enthält, wird letzteres mit Salzsäure gelöst und durch Filtrieren, sowie durch Auswaschen der nun allein zurückbleibenden fremden weißen Zusätze von diesen getrennt. Wenn man dann die erstere alkalische, blutlaugensalzhaltige Flüssigkeit mit Salzsäure neutralisiert und hierauf die letztere Lösung von Eisenoxydhydrat damit vereinigt, so bildet sich das durch obige Behandlung mit Ätzkali zersetzte Pariserblau aufs neue und zwar in der ursprünglich vorhandenen Menge. Bringt man den hierbei erfolgenden blauen Niederschlag auf ein gewogenes Filter, wäscht voll-

ständig mit Wasser aus, trocknet bei etwa 80 bis 100° und wägt, so erhält man nach Abzug des Gewichts vom Filter, das man ebenso getrocknet gewogen hatte, das Gewicht des Pariserblaus, das in 5 g der untersuchten Farbe enthalten ist, woraus sich schließlich ihr Prozentgehalt an Pariserblau durch Multiplizieren mit 20 unmittelbar ergibt. Diese Methode, das Pariserblau in einer Farbe zu bestimmen, ist unter allen die einfachste und sicherste.

Hält eine Farbe neben Schwerspat, Gips und Ton auch Stärke, so hat ihre Gegenwart bei der vorangeführten Bestimmung keinen Einfluß und erschwert nur im Anfange das Filtrieren. Aus Neublau, welches neben Pariserblau bloß Stärke enthält, kann man letztere vor Anwendung des obigen analytischen Verfahrens erst durch Kochen mit sehr verdünnter Salzsäure ausziehen. In gleicher Weise können die übrigen Blaus behandelt werden, wenn man unter Verzicht auf die Ermittelung der Zusätze nur die obige Bestimmung des Pariserblaus beabsichtigt.

Über den Nachweis und die quantitative Bestimmung der Zusätze möge folgendes bemerkt werden. Ob gebrannter Ton vorhanden ist, erfährt man durch Digerieren mit konzentrierter Schwefelsäure, nachheriges Verdünnen mit Wasser und Abfiltrieren der Flüssigkeit. Verdampft man sie zur Trockne und übergießt den Rückstand mit Wasser, so bleibt, wenn Ton vorhanden war, ein sandartiger, sich in Säuren nicht lösender Rückstand von Kieselsäure, während das Wasser, das von diesem sandartigen Rückstande abfiltriert wurde, mit Ammoniak einen Niederschlag von weißer, flockiger Tonerde gibt. War ungebrannter Ton vorhanden, so wird hierbei von demselben nur eine Spur gelöst. Schmilzt man aber die Farbe mit etwas trockenem Kalihydrat in einem kleinen Silbertiegel oder glüht man sie auch vorher nur tüchtig durch, so gibt sie bei gleicher Behandlung ebenfalls die obigen Reaktionen des gebrannten Tons. Will man die Gegenwart von Gips konstatieren oder denselben zugleich annäherungsweise quantitativ bestimmen, so digeriert man die Farbe mit kohlensaurem Ammoniak wenige Tage lang, wäscht sie dann durch Dekantieren mit Wasser aus (vgl. Bd. I bei Gips) und setzt verdünnte Salzsäure hinzu. Man hat nun den Kalkgehalt des Gipses in Lösung. Versetzt man diese mit Schwefelsäure, so fällt der Kalk in Form von Gips nieder. Zur vollständigen Abscheidung des letzteren setzt man der Flüssigkeit Alkohol zu, bringt den Gips auf ein gewogenes Filter, wäscht mit alkoholischem Wasser aus und wägt. Wenn hinreichend kohlensaures Ammoniak angewendet wurde, so verschwindet bei obigem Digerieren zugleich Pariserblau infolge von Zersetzung, ferner wird auch das Eisenoxyd aus dem zersetzten Pariserblau durch die Behandlung mit Salzsäure gelöst. Der Rückstand ist dann weiß und besteht etwa noch aus Schwerspat oder aus Schwerspat und Ton, worin man letzteren, wie vorhin erwähnt ist, aufsuchen kann. Ist Ton vorhanden, so kann derselbe dadurch ent-

fernt werden, daß man eine Quantität des Restes mit Kalihydrat zusammenschmilzt, am besten mit einem großen Überschuß, dann die geschmolzene Masse in Wasser löst und mit verdünnter Salzsäure neutralisiert. Die Bestandteile des Tons werden hierdurch gelöst, während der schwefelsaure Baryt als schweres weißes Pulver zurückbleibt und nach Abfiltrieren der Flüssigkeit gewogen wird. Die Differenz des so ermittelten Schwerspatgewichtes gegen das Gewicht des Rückstandes vor jener Behandlung mit Kali usw. ist als Ton in Rechnung zu bringen.

Genauere und ausgedehntere Analysen als die oben angegebenen sind zur praktischen Untersuchung und Wertbestimmung der in Frage stehenden Farben als wenig zweckfördernd nicht zu empfehlen. Wollte man z. B. auch noch im speziellen Kieselerde und Tonerde als Bestandteile des Tons quantitativ bestimmen, so wäre damit einerseits für die Beurteilung der Farbe ein weiterer Anhalt nicht gewonnen, andererseits aber den Anforderungen einer vollständigen quantitativen Analyse immer noch nicht genügt, denn diese würde auch die Bestimmung des Kalkes, der Magnesia, des Kali- und Eisengehaltes usw. bedingen. Und hätte man selbst diese Bestandteile im einzelnen quantitativ bestimmt, so bliebe man doch darüber noch in Ungewißheit, ob die letztbemerkten Bestandteile dem Tone angehören oder von unvollständigem Auswaschen der Farbe herrühren, da die blauen Eisenfarben oft Salze auf das hartnäckigste zurückhalten, so daß diese sich überhaupt nicht durch Auswaschen mit Wasser aus den Farben entfernen lassen.

Das reine Turnbulls-Blau unterscheidet sich vom Pariserblau durch eine hellere Farbe und zeigt nie den starken dunkeln Kupferglanz des Pariserblaus. Das Turnbulls-Blau ist auch nie ein Fabrikat eigentlicher Farbenfabriken, denn da das rote Blutlaugensalz teurer ist als das gelbe und die damit zu erzielende Farbe überdies weniger intensiv als das Pariserblau, so ist kein Grund vorhanden, das erstere Blau an Stelle des letzteren und besseren anzuwenden oder darzustellen. Dagegen liefern die chemischen Fabriken, welche rotes Blutlaugensalz bereiten, das Turnbulls-Blau gewissermaßen als Nebenprodukt, indem sie die Mutterlauge des roten Blutlaugensalzes, aus welcher keine Kristallisationen mehr zu gewinnen sind, behufs möglichst vorteilhafter Verwertung mit Eisenvitriol fällen.

Die Frage, ob ein Blau dieses Turnbulls-Blau enthält oder nicht, wird gelöst, indem man die Farbe, wie von den anderen Blauen gesagt ist, aber in wohl verschlossenen Fläschchen mit Kalilauge behandelt, dann wohl auswäscht, doch wo möglich unter Abhaltung der Luft und mit ausgekochtem Wasser. Behandelt man dann den Rückstand mit Salzsäure, so enthält die Auflösung nicht nur Eisenoxyd, sondern auch Oxydul (also Eisenchlorid und Eisenchlorür) und gibt daher mit rotem Blutlaugensalz einen blauen Niederschlag,

ein Beweis, daß man mit Turnbulls-Blau zu tun hat. Wenn man die beiden zunächst resultierenden Flüssigkeiten, nämlich die alkalische Lösung, die man von einem Blau erhält und die salzsaure Lösung des Rückstandes davon, welche jedoch so bereitet werden muß, daß eine Oxydation nicht weiter stattfinden kann, zusammenmischt, wie es für die Bestimmung des Pariserblaus angegeben ist, so erhält man einen dem Gewichte nach ebenso wie vorhin zu bestimmenden Niederschlag, der dem Gehalte der untersuchten Farbe an Turnbulls-Blau entspricht. Daraus geht aber auch hervor, daß Turnbulls-Blau hierbei nach folgender Gleichung entsteht:

$$2\,FeCl_3 + FeCl_2 + 2\,K_4Fe(CN)_6 = Fe_3[Fe(CN)_6]_2 + 8\,KCl,$$

also aus einer Chlorverbindung, welche dem Oxydoxydul des Eisens: Fe_2O_3, FeO, entspricht, und gelbem Blutlaugensalz (vgl. S. 281).

Nach ganz genauen Versuchen im großen ergibt es sich, daß aus 100 Gewichtsteilen gelben Blutlaugensalzes bis etwas über 79 Gewichtsteile Pariserblau erhalten werden können, aber meistens erhält man eine geringere Ausbeute, weil das Blutlaugensalz selten völlig rein ist, sondern oft einige Prozente schwefelsaures Kali als Verunreinigung enthält. In diesem Falle trübt sich auch seine Lösung auf Zusatz von Chlorbaryum und setzt beim Stehen einen weißen Niederschlag von schwefelsaurem Baryt ab. Das reine Pariserblau, wie es auf oben beschriebene Weise durch nachträgliche Oxydation oder Bläuung des aus gelbem Blutlaugensalze und Eisenvitriol erzeugten, anfangs weißen Niederschlages erhalten wird, hat, wie schon S. 298 bemerkt wurde, wahrscheinlich dieselbe chemische Zusammensetzung, wie der aus 3 Mol. gelbem Blutlaugensalz und 1 Mol. Eisenoxydsalz gewonnene, gleich bei seiner Bildung blaue Niederschlag, nämlich unter Mitberücksichtigung des Wassergehaltes: $Fe_4[Fe(CN)_6]_3 + x\,H_2O$. Bringt man den Wassergehalt des gelben Blutlaugensalzes mit in Rechnung, so ergibt sich unter Zugrundelegung der obigen tatsächlichen Ausbeute an Pariserblau, sowie nach Berechnung des xH_2O der vorstehenden Formel = 9 Äquiv. H_2O, denn:

$$3\,[K_4Fe(CN)_6 + 3\,H_2O] = 1266$$

geben:

$$Fe_4[Fe(CN)_6]_3 + 9\,H_2O = 1058,$$

entsprechend 83,6 Proz. der blauen Verbindung. Verschiedene Chemiker, die das Pariserblau analysierten, fanden jedoch darin einen höheren Wassergehalt, wohl weil sie Farben untersuchten, welche nicht so scharf ausgetrocknet waren, was in Farbenfabriken schon deswegen geschieht, damit ihr Kupferglanz die höchste Intensität erreiche.

C. Blaue Kobaltfarben.

1. Smalte. Eschel.

Blaue Farben wurden schon früh aus den Oxyden des Kobalts, oder vielmehr direkt aus den Kobalterzen hergestellt. Dieselben waren und sind noch gegenwärtig weniger blaue Farben zur Benutzung für Maler, als vielmehr blaue gemahlene Glasmassen von verschiedener Tiefe und Feinheit, die unter dem Namen Smalte oder Eschel in den Handel kamen und immer noch kommen, aber vermöge ihrer besonderen Beschaffenheit meistens zu anderen technischen Verwendungen dienen als die übrigen Farben. Obgleich nun also diese Verbindungen nicht hierher gehören, so soll doch davon das Wissenswertere angeführt werden.

Wenn auch die Mengen von Kobaltoxydul, die man in der Smalte vorfindet, verschieden sind, so scheint doch darin eine Verbindung von konstanter Zusammensetzung vorhanden zu sein, nämlich ein Doppelsilikat $CoO . 2 SiO_2 + K_2O . 2 SiO_2$. Kleine Mengen von anderen Metalloxyden in der Smalte sind nur als zufällige Beimengungen zu betrachten. Die Smalte ist ein kalkfreies Glas; wenn es daher gegen die chemischen Reagenzien im allgemeinen ziemlich indifferent ist, so gehört sie doch zu den leichter zersetzbaren Gläsern und wird z. B. von kochender Schwefelsäure gelöst und durch Schmelzen mit Soda löslich gemacht. Von besonderer Wichtigkeit für die Güte des Produktes ist, daß die einzelnen Körner gleiche Größe besitzen und die Farbe eine möglichst rein himmelblaue sei. Ein ins Rötliche neigender Farbenton rührt in den meisten Fällen vom Eisengehalt des Produktes her und macht das letztere minderwertig. Die Smalte wird bei längerer Einwirkung auch durch Wasser etwas angegriffen, indem sie eine grünliche Färbung annimmt.

Das Kobaltoxyd würde zur Herstellung der blauen Gläser zu teuer sein, es wird deshalb dazu hauptsächlich ein kobalthaltiges Erz, der Glanzkobalt, verwendet, welcher Kobalt, Eisen, Nickel, Kupfer, Arsen, Schwefel usw. enthält. Die Erze werden nicht ganz, sondern nur soweit geröstet, daß sich die Metalle zum großen Teile oxydieren und teils als Oxyde, teils als schwefelsaure Metalloxyde, zum kleineren Teile aber als Arsen- und Schwefelmetalle zurückbleiben. Dies geschieht in Flammöfen mit Abzugskanälen, wobei eine Menge arseniger Säure als Oxydationsprodukt des Arsens aufgefangen wird. Diese unvollständig gerösteten Erze, auch Zaffer genannt, werden mit der gleichen Menge arseniger Säure gemengt einem Glassatze zugegeben. Der Zusatz der arsenigen Säure erfolgt, um Nickel, Eisen, Kupfer wieder mit Arsen zu vereinigen, welche sich dann als Arsenmetalle vermöge ihres großen spezifischen Gewichtes unter dem Glassatze in Form eines Regulus — der sogenannten Nickel- oder Kobaltspeise — am Boden der Schmelztiegel ansammeln, so

daß nur oder doch fast nur das Kobaltoxyd als färbende Substanz in den Glassatz übergeht und das Glas blau färbt. Ohne den Zusatz von Arsen würden auch die anderen Metalle in den Glassatz übergehen und mit ihrer Farbe die blaue Farbe beeinträchtigen.

Der hierzu verwendete Glassatz ist ein weiches Kaliglas aus reiner calcinierter Pottasche und Quarzsand. Es wird zu vermeiden gesucht, daß Tonerde und kalkhaltige Körper mit unter den Glassatz kommen, weil diese die Farbe sehr herabdrücken. Natron statt Pottasche läßt sich nicht anwenden, denn dadurch wird die Farbe gleichfalls heruntergedrückt und erhält ohnedies eine schlechte Nüance. Die Tiefe der Farbe des Glases hängt natürlich von der Menge des zugesetzten kobalthaltigen Erzes, sowie von seinem Gehalte an Kobalt ab und es wird durch Versuche im kleinen ermittelt, in welcher Menge das Erz dem Glassatze für eine gegebene Farbe des Glases beizugeben ist.

Das Schmelzen des Glassatzes geschieht in einem Ofen und in eben solchen Tiegeln, wie sie zur Glasfabrikation gebraucht werden oder die wenig davon abweichen. Die Arbeitsöffnungen, wovon für jeden Tiegel eine vorhanden ist, dienen nur zum Eintragen des Glassatzes und des gerösteten Erzes, sowie zum Ausschöpfen des Glases, wenn dasselbe gehörig geschmolzen, gerührt und durch Absetzenlassen bei tüchtiger Feuerung, wobei sich die Arsenmetalle, wie schon erwähnt, als „Speisen" zu Boden setzen, gereinigt worden ist. Das geschmolzene blaue Kobaltglas wird direkt in Wasser ausgeschöpft, wodurch es zerspringt und mürbe wird. Es wird dann unter Pochstampfen zerstoßen, die in einem Troge arbeiten, in welche die Glasmasse geworfen wird, während darin beständig ein dünner Wasserstrahl zu- und abläuft. Das ablaufende Wasser nimmt bloß Teile von größerer Feinheit mit sich, und indem es nachher mehrere Tröge durchläuft, worin es von seiner Geschwindigkeit einbüßt, setzt es nach dem Grade der Feinheit und Schwere auf seinem Wege nach und nach alles mitgeschwemmte Glas ab und läuft schließlich klar weg. Oder das Glas wird nur gestoßen und zwischen Granitsteinen wie der Schwerspat und das Bleiweiß gemahlen und nachher in Wasser aufgerührt und geschlämmt, wobei das gröbste Pulver sich immer zuerst und fest zu Boden setzt, und noch einmal gemahlen oder auch als Streusand verwertet wird. Die feinere blaue Farbe wird jedenfalls wiederholt geschlämmt, um ganz feine Teile als Eschel abzusondern, welches ein helles, weniger gefärbtes Glas ist und häufig wieder mit dem Glassatze zusammengeschmolzen wird. Die reine Smalte wird dann getrocknet und gesiebt. Es genügt gewöhnlich, auf einer Fabrik drei Sorten Smalte, dunkle, mittlere und ganz helle, herzustellen, alle übrigen werden dann daraus durch Mischen hervorgebracht; es gibt Fabriken, die sich bloß mit dem Mischen verschiedener Fabrikate beschäftigen und dadurch besonders angenehme Töne hervorbringen.

Diese blaue Farbe ist allerdings wie alle Kobaltblaus sehr dauerhaft, aber der Maler benutzt sie höchstens als Wasserfarbe bei der Wandmalerei; ihre häufigste Anwendung fand sie früher zum Bläuen der Leinwand und des Papierzeuges, sowie zum Blaufärben von Glas und Töpferwaren, wozu sie noch gebraucht wird, während sie beim Bläuen jetzt größtenteils durch Ultramarin verdrängt ist.

2. Königsblau, Kobaltblau, Thenardsblau, Kobaltultramarin, Leithners Blau.

Dieses Blau, welches zu jeder Art Malerei gebraucht werden kann, die größte Unveränderlichkeit gegen alle äußeren Einflüsse zeigt gerade wie die Smalte und von einer die dunkelsten Ultramarine fast übertreffenden feurigen Farbe ist, wurde früher sehr häufig dargestellt, unter den obigen Bezeichnungen in den Handel gebracht und an Stelle des Ultramarins in ausgedehntem Maße angewendet. Neuerdings ist das Kobaltblau jedoch aus fast allen seinen Anwendungen durch den künstlichen Ultramarin verdrängt, besonders weil der letztere einen erheblich geringeren Handelspreis hat, so daß sich die Benutzung des Kobaltblaus gegenwärtig fast ausschließlich auf diejenige im Potteriefache beschränkt. Denn hierbei kann es nicht durch den künstlichen Ultramarin ersetzt werden, da der letztere sich nicht mit Borax oder Bleiglasflüssen zusammenschmelzen läßt, ohne eine chemische Umwandlung zu erleiden und seine Farbe zu verlieren.

Die Grundlage dieser Farbe ist entweder nur Kobaltoxydul und Tonerde oder beide und auch Zinkoxyd. Im ersten Falle wird die Farbe blau mit rötlichem Stich, im anderen rein blau, oder bei mehr Zinkoxyd mit grünlichem Stich. Ihre Tiefe hängt von der Menge des Kobaltoxyduls ab, welche darin enthalten ist. Man stellt diese Farbe am einfachsten her, indem man z. B. 100 Gewichtsteile Alaun mit oder ohne Zinkvitriol mit 5 bis 10 Gewichtsteilen schwefelsaurem Kobaltoxydul, $CoSO_4 + 7H_2O$, Kobaltvitriol, zur Trockne eindampft und den Rückstand 7 bis 8 Stunden im Tiegel in einem Windofen auf das heftigste glüht, wobei alle oder die meiste Schwefelsäure verflüchtigt wird und die blaue Farbe zurückbleibt. Kostspieliger wird die Farbe, wenn man sich erst Tonerdehydrat durch Fällen des Alauns mit Soda oder Pottasche und Auswaschen bereitet, dasselbe trocknet und dann mit schwefelsaurem, salpetersaurem oder phosphorsaurem Kobaltoxydul glüht. Die Fällung der Tonerde macht bei diesem letzteren Verfahren das Blau sehr teuer, bei ersterem das erforderliche starke Glühen. Vielleicht wäre die jetzt von denjenigen Sodafabriken, welche Soda aus Kryolith darstellen, zu erhaltende Tonerde geeignet, die Farbe billiger als bisher herzustellen. Durch eine derartige wohlfeilere Gewinnung würde die Farbe in den Stand gesetzt werden, sich

wieder unter den blauen Malerfarben in Öl einen Platz zu erringen, den sie ohne allen Zweifel verdient. Ein billiger Herstellungspreis dieser Farbe wird ferner gegenwärtig dadurch ermöglicht, daß auch der Preis des Kobaltoxyduls und seiner Salze gegen früher bedeutend heruntergegangen ist, weil man sichere Verfahren ermittelt hat, um das Kobaltoxyd von anderen Metalloxyden zu trennen, mit welchen gemischt es stets bei Behandlung der gerösteten kobalthaltigen Erze mit Säuren in Lösung erhalten wird. Das Kobaltoxyd kommt jetzt als Handelsware vor und zwar als Oxyduloxyd: Co_2O_3, CoO, in welcher Form es sich in Säuren schwer löst. Verdampft man aber damit gemengtes Vitriolöl, so bleibt als Rückstand rosenrotes, wasserfreies, schwefelsaures Kobaltoxydul, welches zu allen Zwecken verwendbar und in Wasser leicht löslich ist, auch daraus kristallisiert erhalten werden kann.

Phosphorsaures Kobaltoxydul-Zinkoxyd, $CoZn_2(PO_4)_2$, ist eine schöne blaue Farbe, sowohl vor als nach dem Glühen, kommt aber zu teuer zu stehen, als daß sie sich als Malerfarbe empfehlen würde. Dieselbe kann jedoch in der Porzellanmalerei verwendet werden.

3. Coeruleum. Bleu Coelestique. Zinnsaures Kobaltoxydul.

Unter diesem Namen kommt lediglich für Zwecke der Kunstmalerei eine Farbe im Handel vor, welche als färbenden Bestandteil zinnsaures Kobaltoxydul enthält. Es wird dadurch erhalten, daß man 120 Tle. Kobaltvitriol mit 100 Tln. Zinnsalz und 100 Tln. Kreide innig mengt, das Gemisch hierauf im Tiegel glüht, nachher das Produkt auswässert und zerreibt. Es besteht dann aus ungefähr 50 Zinnoxyd: ZnO_2, 18 Kobaltoxydul: CoO und 30 bis 32 schwefelsaurem Kalk. Die Farbe ist himmelblau, hat auch bei Lampenlicht diese Farbe und läßt sich selbst mit Borax zusammenschmelzen, ohne daß sie ihre Nüance verändert. Sie wird mit Rücksicht auf diese Eigenschaft denn auch vorwiegend in der Malerei auf Porzellan und Steingut verwendet.

D. Ultramarine.

1. Die Zusammensetzung des natürlichen und des künstlichen Ultramarins. Chemie der Ultramarine.

Das natürliche Ultramarin oder der Lasurstein ist ein Gemenge verschiedener Mineralien. Zwecks Darstellung des geschätzten blauen Farbstoffes wurde der Lasurstein wiederholt ausgeglüht und jedesmal in Essig und Wasser abgelöscht, zerrieben und gesiebt, das Pulver dann auf einem Reibstein mit einem dickflüssigen Gemisch aus Honig, Drachenblut und Wasser verrieben, getrocknet, mit schwacher alkalischer Lauge von Weinrebenasche gewaschen, nochmals getrocknet und zerrieben. Andererseits wurde durch Zusammenschmelzen

von Kolophonium (Harz), weißem Pech, gelbem Wachs und Leinöl ein Kitt (Mastix) dargestellt, dem man in geschmolzenem Zustande mittels eines Siebes sein gleiches Gewicht des Lasursteinpulvers einverleibte, worauf das Ganze in kaltes Wasser geworfen und durchgeknetet wurde. Die Masse wurde nunmehr in einem Tuche wiederholt mit frischem lauwarmem Wasser geknetet. Durch diese Prozedur wurde eine Trennung des Pulvers in fremde und in stark gefärbte Bestandteile erzielt, indem die ersteren vom Kitt zurückgehalten wurden, die letzteren sich im Wasser allmählich absetzten. Das Ultramarin setzt sich in den einzelnen Gefäßen in verschiedenen Farbenabstufungen ab, wobei das erste die dunkelste Nüance, das letzte die hellste ergibt. Man erhielt indes selten mehr als 4 bis 5 Proz. Ausbeute, wodurch sich der teure Preis dieser Farbe, der dem des Goldes gleich war, erklärt. Bis zu Beginn des vorigen Jahrhunderts war die chemische Zusammensetzung der Farbe nicht bekannt; man faßte nur die Meinung, daß im Ultramarin ein Schwermetall (Eisen oder Kupfer) enthalten sei und die Färbung veranlasse. Erst im Jahre 1806 wurde diese Ansicht durch Clément und Désormes widerlegt und von ihnen auch die erste Anregung zur Herstellung des künstlichen Ultramarins gegeben. Einige Klarheit brachten erst die neueren Untersuchungen von Brögger und Bäckström (1890), welche nachgewiesen haben, daß auch das reinste natürliche Ultramarin zu $^4/_5$ aus Haüyn (Nosean) und Sodalith und nur zu $^1/_5$ aus wirklichem Ultramarinfarbstoff besteht, dessen Zusammensetzung weiter unten bei der Besprechung der chemischen Konstitution des Ultramarins erwähnt werden wird.

In der nebenstehenden Tabelle wird ein Vergleich der Zusammensetzung des natürlichen und des künstlichen Ultramarins gegeben.

Einige nähere Daten über die Zusammensetzung des natürlichen Ultramarins werden weiter unten bei der Besprechung der kieselarmen Verbindungen der hohen Schwefelungsstufe gegeben werden.

Wie bereits erwähnt, wurde die künstliche Darstellung des Ultramarins durch die Analysen von Clément und Désormes angeregt und fand nachträglich Unterstützung durch gelegentliche Auffindung blaufarbiger Massen in dem Mauerwerk der Sodaöfen. Hermann beobachtete dieselben schon zu Anfang des vorigen Jahrhunderts und gab 1811 größere Proben an Klaproth behufs Untersuchung. 1824 wurde von der Société d'Encouragement pour l'industrie nationale ein Preis von 6000 Frcs. auf die Erfindung eines wohlfeilen Verfahrens zur Fabrikation des Ultramarins, welches nicht über 300 Frcs. pro Kilogramm kosten durfte, ausgesetzt, eine Aufgabe, die 1828 von Guimet gelöst wurde, während andererseits Gmelin bewies, daß er gleichzeitig mit Guimet an der erfolgreichen Lösung des Problems gearbeitet hatte. Auch Köttig hat 1828 in der Meißener Porzellanmanufaktur ein Dar-

Natürliches Ultramarin.

	Nach Clément und Désormes	Nach Gmelin
Kieselsäure	35,8	47,31
Tonerde	34,8	22,00
Natron	23,2	12,06
Kalk	3,1	1,55
Schwefelsäure	—	4,68
Schwefel	3,1	0,19
Wasser und organische Stoffe	—	12,21

Künstliches Ultramarin.

	Nach Varrentrapp	Nach Elsen	Nach Brunner	Nach Pohl
Kieselsäure	45,60	40,0	32,54	36,67
Tonerde	23,31	29,5	25,25	32,12
Natron	21,47	23,0	16,91	21,45
Kali	1,75	—	—	—
Kalk	0,02	—	2,38	—
Schwefelsäure	3,83	3,4	—	2,08
Schwefel	1,69	4,1	11,63	7,22
Eisen	1,06	1,0	2,25	Spur
Wasser	—	—	—	—
Sauerstoff	—	—	9,04	0,58

stellungsverfahren ausgearbeitet, nachdem er das Auftreten einer blauen Farbe bei der Herstellung bleifreier, unter Verwendung von Natriumsulfat hergestellter Glasuren beobachtet und dieselbe als Ultramarin erkannt hatte. Köttig wandte ursprünglich Natriumsulfat und Kohle an, ging dann aber zur Verwendung von Soda, Schwefel und Kohle über. 1829 wurde die neue Farbe als Lasursteinblau von Meißen aus in den Handel gebracht. Die Entstehung weiterer Fabrikation in Deutschland datiert von 1834 (Leverkus in Wermelskirchen) und 1838 (Leykauf und Heine in Nürnberg); nach Lichtenberger arbeitete Leverkus für gewöhnliche Sorten nach dem sogenannten reinen Sulfatverfahren, für bessere nach dem reinen Sodaverfahren, während Leykauf namentlich das erstere zur Vollkommenheit brachte. Die weiteren Fabriken entstanden dann in rascher Folge: von 1840 bis 1849 vier in Deutschland, je eine in Österreich und Belgien und zwei in Frankreich; von 1850 bis 1859 acht in Deutschland, zwei in Frankreich; von 1860 bis 1872 acht in Deutschland und je eine in Frankreich und in Österreich. Dieser Bestand dürfte bis 1885 gleich geblieben sein, erfuhr aber von diesem Zeitpunkte ab infolge der

Vereinigung mehrerer deutscher Fabriken zu einer Aktiengesellschaft einen Rückgang. Gegenwärtig bestehen im ganzen etwa dreißig Fabriken, wovon zehn in Deutschland, drei in Österreich, vier in Frankreich, zwei in Belgien, vier in England, vier in Rußland, zwei in Nordamerika. Die Gesamtproduktion beträgt nach R. Hoffmann zur Zeit etwa 6 500 000 kg im Werte von 3 500 000 ℳ in Deutschland und etwa 8 750 000 kg im Werte von 4 935 000 ℳ in den übrigen Ländern.

Bevor wir zur Erörterung der technischen Fabrikationsweise des Ultramarins übergehen, mögen dem Thema seiner chemischen Konstitution und Zusammensetzung einige allgemeine Gesichtspunkte vorangeschickt werden.

Die Worte Gmelins, daß sich nach den damaligen Kenntnissen nicht entscheiden läßt, in welcher Verbindung der Schwefel die Färbung des Ultramarins bewirke bzw. in den zahlreichen bis jetzt bekannt gewordenen Ultramarinverbindungen enthalten sei, behalten auch gegenwärtig ihre Gültigkeit. Die Lösung des Problems ist um so schwieriger, als über die Grundeigenschaften der mehratomigen Elemente Silicium und Aluminium noch wenig sicheres bekannt ist und die Verbindungsmöglichkeiten derselben mit anderen Elementen sehr zahlreich sind. Die Silikate und Silikat-Aluminate sind unlöslich, schwer und ohne Zersetzung nicht schmelzbar und ihrer Molekulargröße nach nicht untersucht. Durch Hinzutreten des Schwefels werden die Schwierigkeiten noch erhöht. Erst in neuerer Zeit (1873) hat R. Hoffmann die analytische Methode durch quantitative Bestimmung der bei der Zersetzung des Ultramarins durch Säuren nebeneinander auftretenden Schwefelverbindungen vervollkommnet. Bei dem zunächst in Betracht kommenden Natriumultramarin sind je nach dem Kieselgehalt zwei Gruppen des kieselarmen und des kieselreichen Ultramarins zu unterscheiden; zu den ersteren gehört das Ultramarin des Lasursteins und das des älteren Fabrikbetriebes; das kieselreiche Ultramarin datiert von der Mitte des vorigen Jahrhunderts. Zur Darstellung des kieselarmen Ultramarins benötigt man des Silikats $3\,Si_2\,Al_2\,O_7$, des kieselreichen des Silikats $2\,Si_3\,Al_2\,O_9$ derart, daß das Verhältnis zwischen Kieselsäure und Tonerde für ersteres 1,17, für letzteres 1,76 beträgt.

Die Molekulargröße und die Konstitution der Ultramarine sind noch gänzlich unbestimmt, mit Sicherheit ermittelt sind aber für die Mehrzahl derselben die gleichbleibende prozentische Zusammensetzung und die kristallinische Beschaffenheit. Damit sind sie als wirkliche, einheitliche, chemische Verbindungen charakterisiert. Bei der Einwirkung alkalischer Substanzen in der Glühhitze auf die oben erwähnten Silikate werden Verwandtschaftseinheiten frei, welche die Aufnahme weiterer Atomgruppen ermöglichen, z. B. von Oxyden und Sulfiden der Alkalien und daraus ableitbaren Verbindungen. Das aufgenommene Natriumoxyd führt erst durch weitere Veränderungen zu den Ultramarinen, während das

Natriumsulfid die letzteren unmittelbar erzeugt. Die Veränderungen erfolgen in ähnlicher Art und Weise, wie an den Seitenketten organischer Verbindungen, indem Anlagerungen, Austausch und Abspaltungen erfolgen können, ohne daß die Verbindung mit dem Silikatmolekül aufgehoben wird. Die erste Verbindung der kieselarmen Reihe, das weiße Ultramarin, entsteht, wenn in dem vorher gebildeten Natriumaluminiumsilikat, $Si_6Al_6Na_{10}O_{26}$, zwei Atome Sauerstoff durch zwei Atome Schwefel ersetzt werden oder wenn von vornherein zugleich Natriumoxyd und Natriummonosulfid von dem ursprünglichen Silikat $Si_6Al_6O_{21}$ aufgenommen werden. Die Verbindung des Natriumoxyds ist eine festere, die des Natriumsulfids eine losere. Wird dem mit Natrium gleichsam gesättigten Gesamtmolekül des weißen Ultramarins durch Reagenzien, die leicht einfache Natriumsalze bilden können, so viel Natrium entzogen, daß die Bindungsweise des Schwefels von der des Monosulfids in die des Disulfids übergeht, so entsteht das grüne Ultramarin und durch weiteren Fortgang der Reaktion bis zu dem Tetrasulfid das blaue Ultramarin des Fabrikbetriebes. Die Reaktionen können bis zur vollendeten Blaubildung der niederen Schwefelungsstufe in der kieselarmen Reihe leicht verfolgt werden, obwohl sie noch nicht gänzlich aufgeklärt sind. Das Endergebnis der Blaubildung besteht in dem Austritt von Natrium aus der Sulfidseite des grünen und weißen Ultramarins, wobei vorübergehend auch ein solches aus der Silikatseite stattfindet und später durch das Natrium von der Sulfidseite und dem Sauerstoff der Luft ersetzt wird. Diese vorübergehend entstehenden, an Sauerstoff ärmeren Verbindungen scheinen von schmutzig blaugrüner Färbung zu sein.

Die Blaubildung der höheren Schwefelungsstufe erfolgt sowohl in der kieselarmen, wie in der kieselreichen Reihe zum Teil oder vollständig bereits beim Rohbrennen und kann daher nicht näher untersucht werden. Es kann aber angenommen werden, daß hier dieselben Reaktionen wie bei der niederen Schwefelungsstufe stattfinden. Das Verhältnis des blauen Ultramarins der niederen Schwefelungsstufe zu dem der höheren Schwefelungsstufe wird durch die Formeln $Si_6Al_6Na_7S_2O_{24}$ (niedere Stufe) und $Si_6Al_6Na_8S_4O_{24}$ (höhere Stufe) ausgedrückt. Es liegt nun der Gedanke nahe, daß das Blau der niederen Schwefelungsstufe keine einheitliche Verbindung, sondern ein mechanisches oder molekulares Gemisch von einem Molekül des Blaus höherer Schwefelungsstufe mit einem Molekül des Grundsilikats sei, welches durch die Formel $Si_6Al_6Na_8S_4O_{24} + Si_6Al_6Na_6O_{24}$ ausgedrückt werden könnte. Für diese Auffassung sprechen laut R. Hoffmann die stets gleichbleibende prozentische Zusammensetzung des Blaus der niederen Stufe, das verschiedene Verhalten der beiden Ultramarinverbindungen bei ihrer Entstehung im Brennen, die physikalischen Eigenschaften und ihr verschiedenes Verhalten gegen Reagenzien. Bei der niederen Stufe entsteht im Rohbrennen nur grünes Ultramarin und kann

im Feinbrennen nur schwierig in blaues übergeführt werden, während bei der höheren Stufe umgekehrt das Rohbrennen derart leicht das blaue Endprodukt ergibt, daß das reine Grün dieser Stufe bisher nicht hergestellt werden konnte.

Die Entstehung des roten Ultramarins aus dem blauen ist noch nicht genügend aufgeklärt. Es scheint aber mit einiger Gewißheit festzustehen, daß hierbei das Polysulfid des blauen Ultramarins durch weiteren Austritt von Natrium und Aufnahme von Sauerstoff gänzlich in ein Oxysulfid von unbekannter Zusammensetzung übergeht.

Untersuchungen der weißen, grünen und blauen Ultramarine der kieselarmen Reihe existieren schon seit älterer Zeit. Bereits Gmelin hat beobachtet, daß bei der ersten Einwirkung von Schwefelverbindungen des Natriums auf ein Gemisch von Kieselsäure und Tonerde in bestimmtem Atomverhältnis oder auf reinen Ton eine gelbgefärbte Verbindung entsteht, welche als weißes Ultramarin angesehen werden kann; unter Mitwirkung des Luftsauerstoffs geht dieselbe zuerst in Grün, dann in Blau über. Gmelin fand auch (1828), daß bei der Zersetzung des natürlichen Ultramarins Schwefelwasserstoff, Schwefelsäure und Schwefel entstehen und weil er dasselbe Verhalten beim künstlichen Blau vorfand, so sprach er die Vermutung aus, daß im Ultramarin mehrfach Schwefelnatrium oder unterschwefligsaures Natrium vorhanden sein müsse. Die später (1840 bis 1855) ausgeführten Analysen von Varrentrapp, Leykauf, Elsner, Brunner lassen erkennen, daß das zu jener Zeit dargestellte Ultramarin der kieselarmen Reihe von niederer Schwefelungsstufe angehörte. Von 1855 bis 1861 wurden zahlreiche Untersuchungen von Stölzel, Breunlin, Wilkens, Gentele, Ritter, Boeckmann ausgeführt, welche bewiesen, daß dem bis dahin allein bekannten Ultramarin der erwähnten Gruppe das der höheren Schwefelungsstufe aus der kieselarmen und der kieselreichen Reihe hinzutrat, ein Umstand, der mehreren der genannten Autoren unbekannt blieb. Von besonderem Werte sind gegenwärtig noch die Analysen von Boeckmann, weil sie die einzigen sind, die die Zusammensetzung des kieselarmen Ultramarins der hohen Schwefelungsstufe (aus dem reinen Sodaverfahren) angeben.

Im nachfolgenden sei, der trefflichen Monographie R. Hoffmanns folgend, der Stand unserer gegenwärtigen Kenntnisse über die Chemie des Ultramarins ausgeführt.

Das Kaolin, $Si_2 Al_2 O_7 + 2 H_2 O$, kommt in der Natur nahezu chemisch rein vor; es ist jedoch wahrscheinlich, daß seine Molekularformel mindestens Si_6 enthält, so daß nur diese letztere im nachfolgenden gebraucht werden soll. Durch Erhitzen verliert das Kaolin sein Hydratwasser zur Hälfte oder ganz. Das geglühte Kaolin, $Si_6 Al_6 O_{21}$, nimmt beim Erhitzen mit Oxyden bzw. Carbonaten der Alkalimetalle verschiedene Mengen der ersteren auf; die Verbindungen, von denen nur die des Natriums näher untersucht sind, sind durch Säuren leicht

zersetzbar; die Zersetzung verläuft aber verschieden, je nachdem wässerige Säuren bei gewöhnlicher Temperatur oder trockener Chlorwasserstoff, z. B. bei 150°, zur Einwirkung kommt. Denkt man sich in diesen Silikaten einen Teil des Sauerstoffs durch Schwefel ersetzt, so gelangt man zu dem weißen Ultramarin der kieselarmen Reihe. Durch weitere Umwandlungen entsteht aus demselben durch Entziehung von Natrium das grüne und aus diesem das blaue Ultramarin. Nach den Untersuchungen von P. Silber (1881) erhält man aus dem Kaolin durch Erhitzen mit 3 Mol. Soda das Silikat $Si_6 Al_6 Na_6 O_{24}$ (Silikat a); bei Anwendung der doppelten Menge Soda erhält man die Verbindung $Si_6 Al_6 Na_{12} O_{27}$ (Silikat b). Bei der Ultramarinbildung werden ebenfalls verschiedene Mengen Natrium, zum Teil in Verbindung mit Sauerstoff, zum Teil mit Schwefel vom Kaolin aufgenommen. Bei der Umwandlung des weißen Ultramarins in das grüne und blaue und dem dabei stattfindenden Austritt von Natrium verbleiben der Sauerstoff und Schwefel im Molekül; die Bindungsweise des Schwefels in den farbigen Ultramarinen muß daher eine andere sein als im weißen; Aufschluß darüber geben die bei der Zersetzung durch wässerige Säuren auftretenden Schwefelverbindungen, wovon weiter unten die Rede sein wird. Wie bereits in der allgemeinen Einleitung erwähnt, erscheint es als sicher, daß das als Oxyd aufgenommene Natrium in festere Verbindung zu den Elementen des Kaolins tritt als das Sulfid, und daß dieses bei der weiteren Umwandlung des weißen in grünes und blaues Ultramarin im Endergebnis allein betroffen wird. Es lassen sich somit eine Silikatseite und eine Sulfidseite der Ultramarinverbindungen unterscheiden. Bei Ultramarinbildung entsteht zuerst das Silikat a $= Si_6 Al_6 Na_6 O_{24}$ und tritt entweder mit $2 Na_2 S$ zu dem weißen Ultramarin der niederen Schwefelungsstufe $Si_6 Al_6 Na_{10} O_{24} S_2$ oder mit $4 Na_2 S$ zu dem der hohen Schwefelungsstufe $Si_6 Al_6 Na_{14} O_{24} S_4$ zusammen. Welche der beiden Schwefelungsstufen beim Brennen entsteht, hängt von der Zusammensetzung des Rohstoffgemisches und von der Höhe der Glühhitze ab. Neben diesen beiden Stufen besitzt noch das Mittelglied mit $3 Na_2 S$ (aus dem Sulfatsodaverfahren) eine große Bedeutung für die praktische Verwendung des daraus entstehenden Ultramarins und wird mit der Bruchzahl $Na_{7,5}$ bezeichnet.

Wie bei der Beschreibung der Fabrikationsmethode angeführt werden wird, entsteht beim Rohbrennen des reinen Sulfatverfahrens zuerst das weiße Ultramarin, dessen Zusammensetzung $Si_6 Al_6 Na_{10} O_{24} S_2$ ist. Seine Analysen ergaben (Sa ist der als Schwefelwasserstoff entweichende, Sb der gefällte Schwefel): (Siehe die obere Tabelle auf S. 324.)

Die Bildung des grünen Ultramarins beginnt, sobald ein Teil des Schwefels durch Entziehung von Natrium aus der Bindungsweise des Monosulfids in die eines niederen Polysulfids eintritt, und die des blauen Ultra-

	Berechnet	Ritter	Hoffmann	Rickmann
Si_6	16,66	18,23	16,44	16,6
Al_6	16,07	16,50	16,04	16,2
Na_{10}	22,82	17,75 }	20,91	20,9
K	—	1,33 }		
S_2 { a) . . .	6,35	4,78	4,19	4,1
S_2 { b) . . .	—	1,42	2,09	1,6
O_{24}	38,10	39,92	40,33	40,6
Fe	—	0,07	—	—
	100,00	100,00	100,00	100,00

marins, sobald aus diesem das höchste Polysulfid entsteht. Bei den Resultaten verschiedener Autoren für ihr subjektiv gewähltes „reines Grün" findet man ein gleichbleibendes Verhalten darin, daß die Zersetzungsprodukte desselben durch Säuren stets der Bindungsweise des Schwefels als Disulfid entsprechen, d. h. daß Sa und Sb in gleicher Menge erhalten werden. Folgende Formeln entsprechen dem Zersetzungsverhältnis Sa : Sb = 1 : 1:

Grün der niederen Schwefelungsstufe: $Si_6 Al_6 Na_8 O_{24} S_2$.
„ „ mittleren „ $Si_6 Al_6 Na_9 O_{24} S_3$.
„ „ hohen „ $Si_6 Al_6 Na_{10} O_{24} S_4$.

Die Analyse des Grüns der niederen Schwefelungsstufe ergab:

	Berechnet	Guckelberger
Si_6	17,5	17,49
Al_6	16,9	16,76
Na_8	19,1	18,94
O_{24}	39,9	40,14
S_2	6,6	6,67
	100,00	100,00

Das Grün der mittleren Schwefelungsstufe wurde von R. Hoffmann untersucht:

	Berechnet	R. Hoffmann
Si_6	16,51	18,00
Al_6	15,93	15,58
Na_9	20,35	17,50
O_{24}	37,77	40,50
S_3	9,44	8,42
	100,00	100,00

Die Beobachtungen im Fabrikbetriebe haben ergeben, daß das grüne Ultramarin der niederen Schwefelungsstufe verschieden sei von dem der mittleren, indem das letztere viel leichter in das Blau übergeht; ein wirklich rein farbiges Grün kann daher aus dem Rohbrand nicht ausgelesen werden. Obwohl die Farbe der besten Stücke nicht eigentlich blaugrün genannt werden kann, so ist deren Farbton doch niemals so lebhaft grün, wie bei dem Rohbrand der niederen Stufe aus dem reinen Sulfatverfahren. Das Grün der mittleren Stufe ist nicht nur dunkler im Sinne einer Farbschattierung, sondern auch trüber und stumpfer. Ein Zusatz von Schwefel beim Feinbrennen des reinen Grüns der mittleren Stufe kann gänzlich entbehrt werden, nicht aber bei dem Grün der niederen Stufe.

Die Entstehung des blauen Ultramarins im Fabrikbetriebe kann durch folgende schematische Gleichungen dargestellt werden:

In der niederen Schwefelungsstufe (aus dem reinen Sulfatverfahren):

a) weißes Ultramarin ($Sa : Sb = 1 : 0$):

$$Si_6\,Al_6\,Na_{10}\,S_2\,O_{24} + SO_2 + 2\,O = Na_2\,SO_4 + Si_6\,Al_6\,Na_8\,S_2\,O_{24}$$
= grünes Ultramarin;

b) grünes Ultramarin ($Sa : Sb = 1 : 1$):

$$Si_6\,Al_6\,Na_8\,S_2\,O_{24} + 0{,}5\,SO_2 + O = 0{,}5\,Na_2\,SO_4 + Si_6\,Al_6\,Na_7\,S_2\,O_{24}$$
= blaues Ultramarin;

c) blaues Ultramarin ($Sa : Sb = 1 : 3$):

$$Si_6\,Al_6\,Na_7\,S_2\,O_{24}.$$

Diese sämtlichen Ultramarine wurden sowohl bei Versuchen wie im Fabrikbetriebe dargestellt.

In der mittleren Schwefelungsstufe (aus dem Sulfat-Sodaverfahren):

a) weißes Ultramin (noch unbekannt, $Sa : Sb = 1 : 0$):

$$Si_6\,Al_6\,Na_{12}\,S_3\,O_{24} + 1{,}5\,SO_2 + 3\,O = 1{,}5\,Na_2\,SO_4 + Si_6\,Al_6\,Na_9\,S_3\,O_{24}$$
= grünes Ultramarin;

b) grünes Ultramarin (nur im Fabrikbetriebe dargestellt, $Sa : Sb = 1 : 1$):

$$Si_6\,Al_6\,Na_9\,S_3\,O_{24} + 0{,}75\,SO_2 + 1{,}5\,O$$
$$= 0{,}75\,Na_2\,SO_4 + Si_6\,Al_6\,Na_{7,5}\,S_3\,O_{24}$$ = blaues Ultramarin;

c) blaues Ultramarin (nur im Fabrikbetriebe dargestellt, $Sa : Sb = 1 : 3$):

$$Si_6\,Al_6\,Na_{7,5}\,S_3\,O_{24}.$$

In der hohen Schwefelungsstufe (aus dem reinen Sodaverfahren):

a) weißes Ultramarin (hypothetisch, $Sa : Sb = 1 : 0$):

$$Si_6\,Al_6\,Na_{14}\,S_4\,O_{24} + 2\,SO_2 + 4\,O = 2\,Na_2\,SO_4 + Si_6\,Al_6\,Na_{10}\,S_4\,O_{24}$$
= grünes Ultramarin;

b) grünes Ultramarin (hypothetisch, Sa : Sb = 1 : 1):

$$Si_6Al_6Na_{10}S_4O_{24} + SO_2 + 2\,O = Na_2SO_4 + Si_6Al_6Na_8S_4O_{24}$$

= blaues Ultramarin;

c) blaues Ultramarin (im Fabrikbetriebe dargestellt; ist außerdem in dem natürlichen Ultramarin des Lasursteins enthalten, Sa : Sb = 1 : 3):

$$Si_6Al_6Na_8S_4O_{24}.$$

Die Endprodukte des Rohbrennens sind folgende:

1. in der niederen Stufe: das normale Grün, $Si_{12}Al_{12}Na_{12}O_{48}$, Na_4S_4;
2. in der mittleren Stufe: die an Sauerstoff ärmere Verbindung von nicht normaler Grünfärbung, $Si_{12}Al_{12}Na_9O_{46,5}$, Na_6S_6;
3. in der hohen Stufe: das fertige Blau, $Si_{12}Al_{12}Na_{12}O_{48}$, Na_4S_8.

Von dem normalen Grün der mittleren Stufe, $Si_{12}Al_{12}Na_{12}O_{48}$, Na_6S_6, muß angenommen werden, daß es bis jetzt noch nicht dargestellt worden sei und daß das dargestellte Grün, $Si_{12}Al_{12}Na_{15}S_6O_{46,5}$, sich von dem fertigen Blau, $Si_{12}Al_{12}Na_{15}S_6O_{48}$, nur durch einen kleinen Mindergehalt von Sauerstoff unterscheidet.

Nachfolgend seien einige Analysen von Ultramarinblau der niederen und der mittleren Schwefelungsstufe gegeben.

In der niederen Stufe (Fabrikblau):

	Berechnet	Breunlin	R. Hoffmann
Si_6	17,93	18,60	17,55
Al_6	17,29	15,20	16,86
Na_7	17,18	18,00	17,70
S_2 a)	1,65	1,45	6,72
S_2 b)	4,97	5,65	
O_{24}	40,98	41,10	41,17
Sa : Sb	1 : 3	1 : 4	—

In der mittleren Stufe (Fabrikblau):

	Berechnet	R. Hoffmann	Heumann
Si_6	17,09	18,03	17,06
Al_6	16,49	15,93	16,12
$Na_{7,5}$	17,56	17,27	17,73
S_3	9,77	8,29	8,02
O_{24}	39,09	40,48	41,07
Sa : Sb	1 : 3	1 : 3,06	—
Tonrückstand auf 10 Ultramarin	—	2,00	—

Es sind mehrfache Versuche ausgeführt worden, um die Blaubildung im Fabrikbetriebe zu beschleunigen. Von den Bläuungsmitteln ist in erster Linie die Wirkung der schwefligen Säure bei Ausschluß von Sauerstoff und die des Chlors bei Ausschluß von Wasser von der des trockenen Chlorwasserstoffs und der übrigen Bläuungsmittel zu unterscheiden. Die schweflige Säure wirkt nach Ritter nach folgendem Schema (in kleinen Atomgewichten ausgedrückt):

$$Na_2S_2 + S_2O_4 = NaS_2 + NaO, SO_3 + S.$$

Das Chlor wirkt derart, daß es dem weißen Ultramarin Natrium unter Bildung von Kochsalz entzieht, während Chlorwasserstoff Na_2O absorbiert und daher ein anderes Endprodukt ergibt. Das Ergebnis aller diesbezüglichen Versuche ist das, daß die prozentische Zusammensetzung des erzielten Ultramarinblaus der des Fabrikblaus der niederen Schwefelungsstufe gleichkommt.

Wir gehen jetzt zu dem Ultramarin (natürlichem und künstlichem) der hohen Schwefelungsstufe über, welches jedoch nur wenig bekannt ist, da es seit geraumer Zeit nicht mehr fabrikmäßig hergestellt wird. Nach Brögger und Bäckström gehört auch das natürliche Ultramarinblau dieser Gruppe an. Weißes und grünes Ultramarin der hohen Schwefelungsstufe sind bisher nicht dargestellt worden. Die älteren Analysen des natürlichen Ultramarins (s. weiter oben S. 319) von Clément und Désormes, sowie von Gmelin und von Varrentrapp sind nicht als maßgebend zu betrachten, da sie sich auf ein Gemenge verschiedener Mineralien bezogen hatten. Erst Brögger und Bäckström ist es 1890 gelungen, aus dem Lasurstein ein reineres Präparat darzustellen und zu ermitteln, daß die darin enthaltenen fremden Mineralien nur aus Haüyn und Sodalith bestehen. Folgende Zahlen zeigen die Zusammensetzung des Blaus der hohen Schwefelungsstufe im natürlichen und im künstlichen Ultramarin:

	Berechnet	Nach Boeckmann (künstliches)	Nach Brögger und Bäckström (natürliches)
Si_6	16,37	18,51	15,48
Al_6	15,80	15,85	14,82
Na_8	17,93	15,92	18,16
S_4	12,48	10,79	13,60
O_{24}	37,42	38,93	37,94
Sa : Sb	1 : 3	1 : 3,9	1 : 2

Nach den Untersuchungen von Brögger und Bäckström stimmt das natürliche Ultramarin seiner Zusammensetzung und Konstitution nach mit künstlichem Ultramarin nicht überein. Für das aus dem Lasurstein durch syste-

matisches Schlämmverfahren abgeschiedene Lasurit beanspruchen dieselben eine derjenigen des Sodaliths ($Na_4 . [Al . Cl] . Al_2 [Si O_4]_3$) und des Haüyns ($[Na_2 Ca]_2 [Al (SO_4 . Na)] Al_2 [Si O_4]_3$) analoge Formel, in welcher die Gruppe ($Na SO_4$) bzw. Cl durch das einwertige Polysulfidradikal ($Na S_3$) ersetzt ist. Diese Verbindung $Na_4 [Al . (Na S_3)] Al_2 [Si O_4]_3$ dürfte nach Brögger und Bäckström überhaupt die charakteristische Formel des blauen Ultramarins repräsentieren; ihre Konstitution wird wie folgt angedeutet:

```
                          Na—O\
                          Na—O—>Si
                             /O/
                          Al/—O/
                             \O\
Na—S—S—S—Al<O—>Si
                             \O/
                             /O/
                          Al/—O\
                             \O—>Si
                          Na—O/
                          Na—O/
```

Aufgelöst ist diese Formel in doppelter Molekulargröße:

$$Si_6 Al_6 Na_{10} S_6 O_{24},$$

während für das künstliche Ultramarinblau der hohen Schwefelungsstufe

$$Si_6 Al_6 Na_8 S_4 O_{24}$$

anzunehmen ist. Nach R. Hoffmann ist diese Formel vom empirisch-chemischen Standpunkte aus zu verwerfen, weil man von den Prozentzahlen der Analyse des Lasurits ausgehend zu derselben empirischen Formel für das natürliche wie für das künstliche Ultramarin der hohen Schwefelungsstufe mit dem Zersetzungsverhältnis von Sa : Sb = 1 : 3 gelangt. Brögger und Bäckström nehmen an, daß im blauen Lasurit und im künstlichen Ultramarin die färbende Verbindung die nämliche ist, daß aber im künstlichen Ultramarin in isomorpher Mischung mit derselben eine in dem natürlichen Lasurit wie in der Natur überhaupt unbekannte Verbindung $Na_3 Al_3 (Si O_4)_3$ in die Zusammensetzung eintritt. Hiernach wird als vollständige Formel des künstlichen Ultramarins angegeben:

$$[2 [Na_3 Al_3 [Si O_4]_3] . [Na_4 [Al . (S_3 . Na)] Al_2 [Si O_4]_3],$$

oder aufgelöst $Si_{15} Al_{15} Na_{19} S_6 O_{60}$. Diese Formel verlangt das Zersetzungsverhältnis von Sa : Sb = 1 : 2. Aus den Arbeiten von Brögger und Bäckström geht das eine mit der größten Wahrscheinlichkeit hervor, daß dem natürlichen Ultramarin des Lasursteins dieselbe chemische Konstitution zukommt wie dem künstlich dargestellten kieselarmen Ultramarinblau der höchsten Schwefelungsstufe.

Behufs Darstellung der kieselreichen Ultramarine erhält der zur Verwendung kommende Ton noch einen Zusatz von Kieselsäure in dem Verhältnis von $Si_2Al_2O_7 + SiO_2 = Si_3Al_2O_9$. Wird eine derartige Mischung mit einem Zusatz von Na_2CO_3 vorsichtig bei mäßiger Rotglut erhitzt, so bildet sich das Silikat $Si_3Al_2Na_2O_{10}$, welches bei Annahme der doppelten Molekulargröße $Si_6Al_4Na_4O_{20}$ dem Grundsilikat der kieselarmen Reihe $Si_6Al_6Na_6O_{24}$ entspricht und als Grundsilikat der kieselreichen Reihe bezeichnet werden kann. Die Bildung von weißem und grünem Ultramarin findet hier gar nicht oder nur ganz vorübergehend statt. Die kieselreiche Reihe besteht aus folgenden Verbindungen:

a) Tonerdesilikat (in reinem Zustande noch nicht dargestellt): $Si_6Al_4O_{18}$.
b) Grundsilikat: $Si_6Al_4Na_4O_{20}$.
c) Ultramarinblau: $Si_6Al_4Na_6O_{20}S_4 = Si_6Al_4Na_4O_{20}, Na_2S_4$.
d) Ultramarinrot: $Si_6Al_4Na_3O_{22}S_3 = Si_6Al_4Na_2O_{19}, NaS_3O_3$.
e) Ultramaringelb: $Si_6Al_4Na_3O_{22}S_{2,5} = Si_6Al_4Na_2O_{19}, NaS_{2,5}O_3$.

Die Analysen des kieselreichen Ultramarinblaus der hohen Schwefelungsstufe ergaben:

	Berechnet	R. Hoffmann	Silber	Guckelberger
Si_6	19,49	19,53	19,07	19,3
Al_4	12,53	12,90	13,04	12,8
Na_6	16,01	14,11	15,92	16,1
K	—	0,70	—	—
S_4	14,85	13,93	14,09	14,0
O_{20}	37,12	38,83	37,88	37,8
Sa : Sb . . .	1 : 3	1 : 2,82	1 : 2,6	—

Es wird weiter unten bei der Beschreibung der Fabrikationsmethoden angeführt werden, daß das violette Ultramarin als Zwischenprodukt zwischen dem blauen und dem roten Ultramarin auftrete, aber nur als ein Gemisch der beiden gelten könne. Die Tabelle auf S. 330 zeigt die Zusammensetzung des roten und des gelben Ultramarins im Vergleich mit dem violetten und blauen derselben Schwefelungsstufe (nach Silber).

Aus den Analysen geht hervor, daß bei dem Übergang von Blau in Violett während der Einwirkung des Salmiaks dem ersteren Natrium und Schwefel entzogen und Sauerstoff von ihm aufgenommen wird. Bei der darauffolgenden Behandlung des Violett mit Chlorwasserstoff in Gegenwart von Luft bleibt der Gesamtgehalt von Schwefel zwar unverändert, da aber noch mehr Natrium entzogen und noch mehr Sauerstoff aufgenommen wird, so ändert sich die Bindungsweise des Schwefels derart, daß zuletzt aller Schwefel

	Fabrikationsprodukte			Versuchsprodukte	
	Blau	Violett	Rot	Rot	Gelb
Si . . .	19,07	18,91	19,39	20,51	21,44
Al . . .	13,04	13,55	13,80	13,99	14,52
Na . . .	15,92	14,53	11,29	8,98	8,00
S	14,09	12,39	12,44	12,14	10,90
O . . .	37,88	40,62	43,08	44,38	45,14
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00
Tonrückstand auf 100 Ultramarin	3,19	1,10	1,84	0,92	1,66

nur noch in Oxysulfidbindung vorhanden ist. Schließlich tritt bei dem Übergang von Rot in Gelb nochmals eine Verminderung des Gehaltes an Schwefel ein. Die aus den Analysen folgende Formel für Ultramarinrot ist

$$Si_{12} Al_8 Na_6 S_6 O_{44},$$

für Ultramaringelb

$$Si_{12} Al_8 Na_6 S_5 O_{44}.$$

Im Ultramarinrot und Ultramaringelb sind wahrscheinlich Oxysulfide höherer Ordnung, als deren Vertreter Pentathionsäure in Betracht kommen könnte, vorhanden. Die nahen Beziehungen von rotem und gelbem zum blauen Ultramarin werden noch durch eine Beobachtung von Grünzweig bestätigt, laut welcher beim Überleiten von Wasserstoff oder Leuchtgas über schwach glühendes Ultramaringelb dieses unter Wasserbildung rasch in ein intensiv gefärbtes Blau verwandelt wird.

Von Wunder wurde ferner die Beobachtung gemacht, daß violettes Ultramarin, im Wasserstoffgas auf 280 bis 290° erhitzt, in ein schönes, helles Lichtblau verwandelt wird, welches ein Absorptionsspektrum besitzt, in dem Rot nicht absorbiert wird und das viel leuchtender und reiner ist als das des tonerdereichen Ultramarins. Seine Formel ist

$$Si_6 Al_4 Na_5 H_5 S_4 O_{25}.$$

Ultramarine, in welchen Schwefel durch die Elemente Selen und Tellur ersetzt ist, sind seit 1876 durch Guimet und Leykauf bekannt geworden. Morel fand (1878), daß aus einer Ultramarinrohmischung, in der Schwefel durch Selen und Tellur ersetzt worden ist, ein purpurrotes Selenultramarin und ein grünes Tellurultramarin erhalten werden kann.

Mit mehr oder minder erfolgreichen Versuchen zur Darstellung von Silber-, Kalium- und Lithiumultramarinen befaßten sich seit 1874

Unger, Heumann, Philipp, Hoffmann u. a. Ihre Analysen ergaben folgende Resultate (R. Hoffmann):

	Blaues Natriumultramarin		Blaues Kaliumultramarin		Gelbes Silberultramarin	
	Berechnet	Gefunden	Berechnet	Gefunden (Heumann)	Berechnet	Gefunden (Heumann)
Si_6	17,10	18,33	15,24	15,40	10,37	10,24
Al_6	16,48	16,25	14,70	13,84	10,00	9,23
$Me_{7,5}$(Na, K, Ag)	17,56	17,14	26,53	25,19	50,00	48,66
S_3	9,77	8,42	8,70	7,14	5,93	4,81
O_{24}	39,09	39,86	34,83	38,43	23,70	27,06
Sa : Sb	1 : 3	1 : 3	1 : 3	—	1 : 3	1 : 1 (?)

Schließlich gibt es auch organische Ultramarine. De Forcrand hatte 1879 beobachtet, daß beim Erhitzen von Silberultramarin mit Äthyljodid auf 130° ein Äthylultramarin in Form von hellgrauem Pulver gebildet wird.

2. Die Rohmaterialien der Ultramarinfabrikation.

Wir gehen nunmehr zur Besprechung der Fabrikationsverfahren über. Als Rohstoffe sind zu bezeichnen:

Der weiße Ton. Am besten geeignet ist der reine eisenfreie Kaolin, aus der Zersetzung des Feldspates hervorgegangen, der durch Schlämmarbeit von jeder Gangart und gröberen schuppigen Teilen befreit werden muß. Im lufttrockenen Zustande ist seine Zusammensetzung $Si_2Al_2H_4O_9$, im vollkommen ausgeglühten $Si_2Al_2O_7$, woraus sich das Verhältnis der Kieselsäure SiO_2 zur Tonerde Al_2O_3, abgekürzt $s/a = 1{,}18$, ergibt. Gewöhnlich ist der Kieselgehalt des reinen Kaolins etwas höher; für die Praxis kann die Zahl $s/a = 1{,}25$ als maßgebend gelten. Die bedeutendsten Fundstätten des reinen Kaolins befinden sich in Oberfranken bei Amberg und in Böhmen bei Karlsbad und Pilsen; nicht ganz so rein sind die unter dem Namen Chinaclay aus England eingeführten Handelssorten. Sehr bedeutende Lager von sogenanntem weißen Bolus oder Pfeifenerde befinden sich in der bayerischen Pfalz bei Worms und Grünstadt.

Der Kaolin kommt in verschiedener Reinheit vor. Er enthält verschiedene teils verwitterte, teils halbverwitterte Mineralien, wechselnde Mengen der Oxyde des Eisens, auch Manganoxyd, Bittererde und Kalk, sowie Wasser. Die letztgenannten drei Bestandteile scheinen in derjenigen Menge, in welcher sie gewöhnlich im Kaolin vorhanden sind, keinen nachteiligen Einfluß auf die Bildung und Beschaffenheit der Farbe auszuüben. Die mechanischen Unreinigkeiten, namentlich also die halbverwitterten Mineralien, entfernt man durch

sorgfältiges Schlämmen, wenn letzteres nicht schon am Gewinnungsorte des Tones geschehen ist. Das Schlämmen wird im allgemeinen so ausgeführt, wie es in Porzellanfabriken üblich ist, und welches mit dem Verfahren, das beim Schlämmen der Erdfarben angegeben wurde, übereinkommt. Nach dem Schlämmen der Kaoline werden sie wieder scharf getrocknet, was durch die Zwischenarbeit des Pressens, und zwar am zweckmäßigsten mittels Filterpressen, bedeutend abgekürzt werden kann. Die getrockneten Kaoline werden hierauf geglüht, wodurch das schließliche Pulverisieren derselben erleichtert wird, welches auf das Feinste geschehen muß und auf Kollergängen oder Mühlen erfolgen kann. Man kann zwar das Glühen unterlassen, aber einesteils erleichtert es, wie bemerkt, das Pulverisieren wesentlich, anderenteils gewährt es auch den Vorteil, daß die geglühte Masse bei der weiteren, im Verlaufe der Farbenfabrikation mit derselben vorzunehmenden Glühoperation schneller als sonst auf eine höhere Temperatur gebracht werden kann, da das im Kaolin ursprünglich vorhandene, chemisch gebundene Wasser durch jenes vorgängige Glühen ausgetrieben wird.

Hinsichtlich der Zusammensetzung der Kaoline, welche nicht gleichgültig, sondern sehr wichtig ist, sei folgendes hervorgehoben. Ungewöhnlich viel Eisen- und Manganoxyd dürfen die Kaoline nicht enthalten. Enthalten sie viel eingemengte feine Kieselsäure in Form von feinem Sand, so ist es am geratensten, diesen zuvor abzuschlämmen, um einen Kaolin von möglichst normaler Zusammensetzung zu erhalten. Wird dann etwa später noch ein Zusatz von Kieselsäure erfordert, so kann hierzu auch dieser Sand, wenn er fein genug ist, anderenfalls nach vorausgegangenem Mahlen in nassen Mühlen, statt besonders beschaffter Kieselsäure benutzt werden.

Zum Glühen des Kaolins kann man sich zwar derselben Einrichtungen bedienen, in welchen der Ultramarin geglüht wird; aber weit besser eignen sich dazu besondere Flammöfen von gewöhnlicher Einrichtung, und sind jedenfalls da erforderlich, wo das Schmelzen des Ultramarins in großem Maßstabe ununterbrochen fortgesetzt wird. Rotglühhitze ist vollständig ausreichend, um alles Hydratwasser der Kaoline auszutreiben. Zu starkes Glühen würde jedoch die nachfolgende Arbeit des Pulverisierens nur erschweren, statt sie zu erleichtern.

Das Pulverisieren des calcinierten oder rohen Kaolins erfolgt am besten unter Kollergängen oder in Kugelfässern, und die Masse ist nach dem Pulverisieren jedenfalls noch durch feine Drahtsiebe zu sieben, um alle groben Körner abzuscheiden.

Das Natriumsulfat. Dasselbe wird in verschiedenen Reinheitsgraden von den chemischen und Sodafabriken unter der Bezeichnung Sulfat geliefert und enthält ziemlich viel Eisen, etwas Kochsalz und freie Schwefelsäure. Diese Beimengungen schaden nicht, wenn die billigen Sorten des grünen und blauen Ultramarins hergestellt werden sollen; für die besten reinblauen Marken

ist jedoch der Eisengehalt hinderlich und für diese letzteren nur das eisenfreie Sulfat anwendbar, wie es roh in einzelnen Fabriken zur Darstellung des feinsten Spiegelglases unter Vermeidung aller eisernen Geräte eigens hergestellt wird. Kann man ein Sulfat erhalten, welches durch Entwässern und Glühen des kristallisierten Glaubersalzes gewonnen ist, so verdient dieses Material wegen seiner größeren Reinheit ebenfalls den Vorzug.

Beim Auswaschen des blauen Ultramarins nimmt das Waschwasser Glaubersalz und schwefelsaures Eisen- und Manganoxyd in geringer Menge auf. Diese Waschwässer, wenigstens die zuerst folgenden, also konzentrierten, sind zu sammeln. Man fällt aus ihnen das Eisen- und Manganoxyd durch Zusatz von wenig Kalkmilch, verdampft die geklärten Flüssigkeiten zur Trockne und erhält auf diese Weise einen Teil des verwendeten Glaubersalzes wieder, der sich nun gleich dem anfänglich benutzten, angekauften Salze aufs neue in Benutzung nehmen läßt.

Auch das Glaubersalz muß pulverisiert werden, und zwar am zweckmäßigsten unter Kollergängen, da man es nicht gern mit den eisernen Kugeln in Kugelfässern in Berührung bringt. Jedenfalls müssen die größeren Stücke erst unter Kollergängen zerdrückt werden.

Die Soda. Dieselbe wird in neuerer Zeit in so hohem Reinheitsgrade geliefert, daß das 98- bis 100prozentige Produkt vollkommen genügt. Die Ammoniaksoda zeigte früher von der Leblancsoda den Unterschied größerer Lockerheit und staubförmiger Beschaffenheit und verursachte dadurch gewisse Schwierigkeiten; später wurde sie von gleichem Füllgewicht wie die Leblancsoda geliefert und dadurch für alle Zwecke verwendbar, wenngleich noch jetzt die Ultramarinfabrikanten der Leblancsoda den Vorzug geben.

Der Schwefel. Bis in die 60er Jahre stand vielfach noch der raffinierte Schwefel in Verwendung, wurde dann aber durch den sizilianischen Rohschwefel ersetzt, nachdem man erkannt hat, daß das in Wirklichkeit vorgereinigte Produkt nur sehr geringe Mengen fremder, hauptsächlich toniger Bestandteile enthält. Später trat noch der aus Rückständen der Leblancsodafabrikation wiedergewonnene Schwefel hinzu. Bei Verwendung dieses Abfallproduktes muß jedoch darauf geachtet werden, daß er frei von Schwefelarsen sei, da dasselbe mitunter darin in größerer Menge enthalten ist; einzelne Stücke des Ultramarinrohbrandes erscheinen in diesem Falle übersäet von kleinen diamantglänzenden Kristallen der arsenigen Säure; ein geringer Gehalt von Schwefelantimon ist weniger bedenklich.

Die Kieselerde. Das größte Lager derselben befindet sich in der Lüneburger Tiefebene bis gegen die See hin, doch kommen in Deutschland auch in Oberhessen Fundstätten vor, die gutes Produkt liefern.

Die Kieselerde, deren Zusatz neben Kaolin dann unerläßlich ist, wenn es sich um die Herstellung von kieselreichem Ultramarin handelt, muß gleichfalls zuvor in ein feines Pulver verwandelt werden. Man verwendet am vorteilhaftesten die dichteren, schwereren Formen der Kieselsäure, namentlich Quarzsand, etwa solchen, den man aus den Kaolinen ausgeschlämmt hat, oder andere reine Sorten. Geglühte Kieselgur (Infusorienerde) findet zwar, nachdem dieses Material als eine verhältnismäßig sehr reine und sehr fein verteilte Kieselsäure einen gängigen, wohlfeilen Handelsartikel bildet und daher nur noch unerhebliche Zubereitungskosten erfordert, eine ausgedehnte Anwendung, hat aber vermöge ihrer sehr voluminösen Beschaffenheit die nachteilige Wirkung, daß sie die Ultramarinmischung zu locker macht. Wird Quarz angewendet, so muß derselbe erst geglüht und in Wasser abgeschreckt werden, wodurch er in kleine Teile zerspringt, um dann schließlich auf nassen Mühlen fein gemahlen und wieder getrocknet zu werden.

Die Reduktionsmittel (Holzkohle, Steinkohle, Kolophonium, Steinkohlenpech). Die Kohle, sei es eine gute Steinkohle oder Holzkohle, muß von Sand, Steinen oder ähnlichen Beimengungen wohl befreit gehalten werden. Ihr Zermahlen kann sehr bequem in den Kugelmühlen so erfolgen, wie oben beim Mahlen der als schwarze Farbe zu verwendenden Holzkohle angegeben wurde. Die Holzkohle kann ohne weiteres in die Kugelfässer aufgegeben werden. Steinkohlen, welche härter sind, werden dagegen erst unter Kollergängen zu einem groben Pulver zerdrückt. Man kann sie aber auch wie die Holzkohlen naß mahlen und dann wieder trocknen, wie man es den Umständen gemäß für zweckmäßig erachtet. Statt der Kohle verwendet man als reduzierende Substanz in neuerer Zeit sehr häufig Kolophonium oder ähnliche kohlenstoffreiche harzartige Körper, z. B. Teeraspalt, Schwarzpech usw., namentlich zur Herstellung der sogenannten kieselsäurereichen Ultramarine.

Die mechanische Verarbeitung der genannten Rohmaterialien zur Ultramarinbereitung erfordert daher nach den obigen Erläuterungen hauptsächlich nur diejenigen Apparate und Operationen, welche zur Herstellung der Erdfarben dienen und dort bereits ausführlich beschrieben sind.

Außer den vorangeführten Rohmaterialien kommen bei einer im Betriebe befindlichen Ultramarinfabrik noch die Salze in Betracht, welche aus den Laugen und Waschwässern der grünen und blauen Ultramarine gewonnen werden. Die Verarbeitung der aus den blauen Ultramarinen resultierenden Auswaschwässer auf Glaubersalz wird noch weiter unten erörtert werden. Die Waschflüssigkeiten vom grünen Ultramarin enthalten außer Glaubersalz auch noch Einfach-Schwefelnatrium und Mehrfach-Schwefelnatrium. Sie werden ebenfalls in eisernen Pfannen zur Trockne abgedampft und nach ihrem zu ermittelnden Natrongehalte wieder als Natronsalz verwendet. Damit dieses

Eindampfen keine zu großen Kosten verursacht, bringt man die Abdampfpfannen so in Verbindung mit den Muffelöfen, in welchen das Ultramarin erzeugt wird, daß sie durch deren abgehendes Feuer geheizt werden. Die erhaltenen Abdampfrückstände müssen dann ebenfalls pulverisiert werden. Ultramarinfabriken, welche zugleich Soda herstellen, verwenden diese Rückstände zweckmäßiger als Glaubersalz bei der Sodafabrikation, wobei ihre Anwendung keine Schwierigkeit verursacht. Solchen Fabriken erwächst dadurch der Vorteil, daß sie die Mischungen, welche das Ultramarin geben sollen, aus den sechs oben zuerst angeführten Materialien stets korrekt zusammensetzen können und nicht genötigt sind, bei Herstellung jener Mischungen Rücksicht zu nehmen auf die Verwertung der Verdampfungsrückstände, deren chemische Zusammensetzung bei übrigens gleichem Natrongehalte doch erheblich verschieden sein und vermöge dieser Ungleichheit auf den Gang der Fabrikation störend einwirken kann.

3. Die Vorbereitung und Mischung der Rohstoffe zum Rohbrennen.

Wie bereits erwähnt, dürfen die von den Fabriken bezogenen Rohstoffe nicht ohne weiteres verwendet werden. Zwar ist der Ton, oder gewöhnlich „Erde" genannt, für billige Ultramarinsorten auch so verwendbar, doch empfiehlt sich immerhin ein Glühen oder Brennen der Erde nebst nachfolgendem Mahlen und Sieben, um ein Produkt von stets gleichbleibender Beschaffenheit zu erhalten. Beim Brennen wird nicht nur das mechanisch oder chemisch gebundene Wasser der Erde vertrieben, sondern auch die physikalische Beschaffenheit derselben, die Dichte und Härte, verändert, wobei das sogenannte Schwinden eintritt. Als Regel gilt, daß leicht gebrannte Erde für Ultramarinmischungen, die bei niedriger Glühhitze gebrannt werden und hart gebrannte für solche von hoher Glühhitze verwendet sind. In Fig. 39 und 40 ist eine Ofenanlage zum Erdeglühen nach R. Hoffmann wiedergegeben. Der Ofen ist mit einer Regenerativgasfeuerung ausgestattet, welche ermöglicht, den Glühraum *e*, in welchen 15 aufrecht stehende Tonretorten *c* eingefügt sind, auf beliebiger, gleichbleibender Glühhitze zu erhalten. Das Material (Kaolin) wird in die Retorten eingefüllt und in fest bestimmten Zeiträumen aus den wagerechten Kanälen ausgezogen. In dem von der Flamme nicht berührten unteren Teil der Retorten wird der geglühte Kaolin so weit abgekühlt, daß er nach einigem Lagern weiter verarbeitet werden kann. Die Leistung des Ofens beträgt in 24 Stunden 600 kg hartgebrannte oder 1200 kg leichtgebrannte Erde. Die Erde wird alsdann auf Desintegratoren oder Mahlgängen zerkleinert und auf Zentrifugalsichtmaschinen gesiebt, wobei die feinsten Nummern der Seidengaze zu verwenden sind.

Die Holzkohle muß in entsprechender Weise ebenfalls vorbereitet werden. Die schmelzbaren Bestandteile der Rohmischung bedürfen keiner so weit-

gehenden Verfeinerung. Die Infusorienerde wird ungesiebt verwendet, weil ihre flockige Beschaffenheit das Sieben fast unmöglich macht. Die vorbereiteten Rohstoffe werden abgewogen, gemischt und auf Mahlgängen feingemahlen.

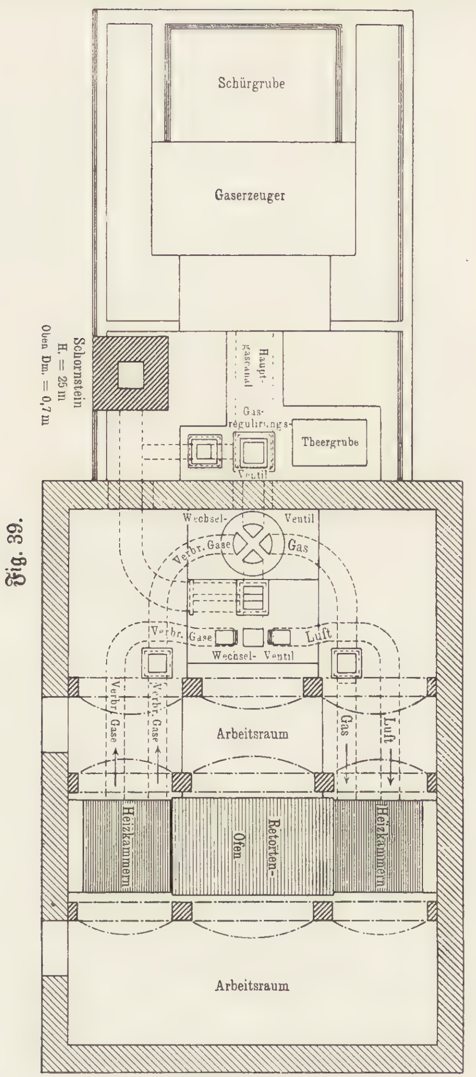


Fig. 39.

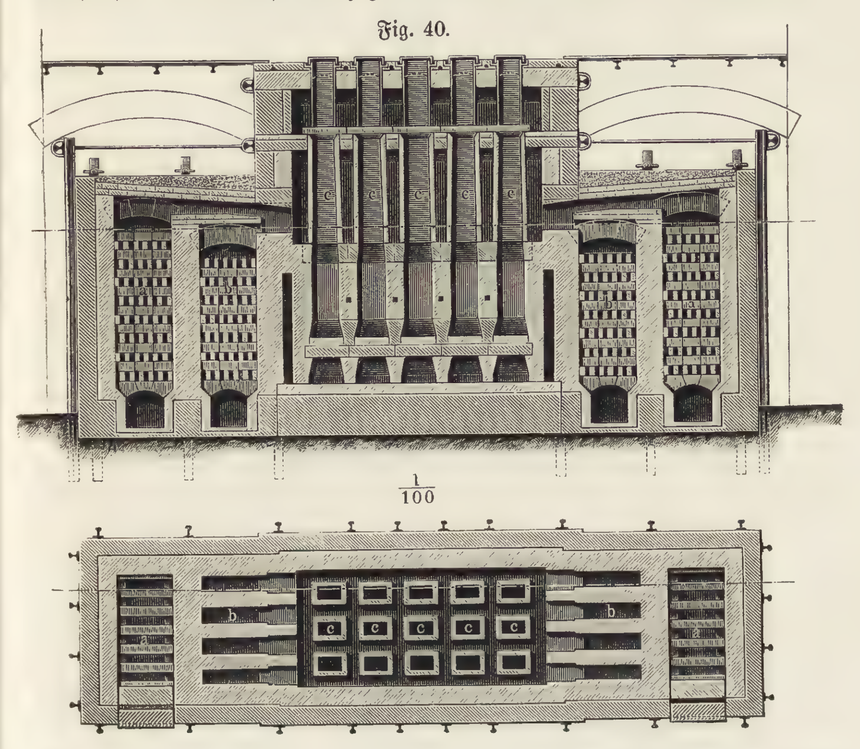
Maßstab 1 : 200

4. Das Rohbrennen.

Gmelin bereitete, nachdem er sich überzeugt hatte, daß ein Überschuß von Natronsalzen notwendig sei, eine „Ultramarinbasis", indem er 35 Tle. reiner Kieselerde und 30 Tle. reiner Tonerde mit soviel Natronlauge, als zur Auflösung der ersteren erforderlich war, mischte und eintrocknete. Je 2 Tle. dieser Basis wurden mit 1 Tl. Schwefelblumen und 1 Tl. Soda gemischt, in einen Tiegel fest eingefüllt, gut verschlossen, rasch zum heftigen Rotglühen erhitzt und eine Stunde lang geglüht. Die Schmelze besaß eine schmutziggelbe oder gelbgrüne Färbung, welche erst durch nochmaliges Erhitzen an der Luft in Grün und dann in Blau überging. Eine Beobachtung an gerissenen Tiegeln brachte Gmelin zu der Erkenntnis, daß zur Blaubildung die Mitwirkung von Sauerstoff unentbehrlich sei. Ein wesentlicher Unterschied des gegenwärtigen Verfahrens gegen das Gmelinsche besteht darin, daß den Rohstoffen noch eines der genannten Reduktionsmittel zugesetzt wird, wodurch das in der Mischung schon vorhandene oder erst beim Roh-

brennen entstehende Natriumsulfat zu Natriumoxysulfiden und weiterhin zu Natriumsulfiden reduziert wird. Erst während der eine längere Zeit in Anspruch nehmenden Abkühlung des Rohbrandes tritt eine Wiederoxydation der unverbraucht gebliebenen Natriumsulfide ein, so daß beim regelrechten Verlauf des Rohbrennens zuletzt nur Ultramarin und Natriumsulfat vorhanden sind. In früheren Zeiten war das Rohbrennen dem der Porzellanfabrikation sehr ähnlich; gegenwärtig sind zwei Arten der Öfen im Gebrauch: Tiegelöfen und Muffelöfen, die beide ihre Vorzüge und Nachteile aufweisen. Die Brennöfen

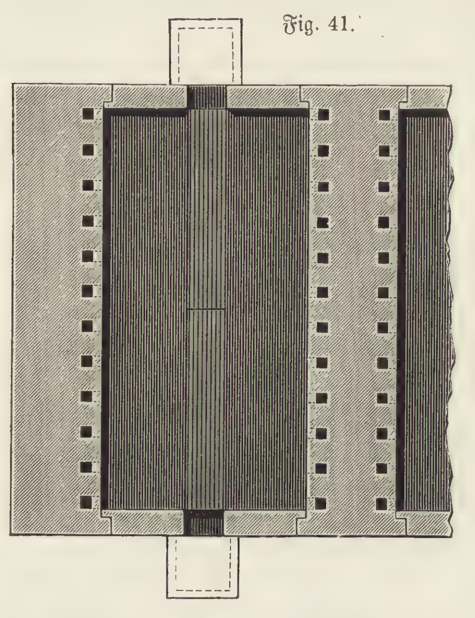
Fig. 40.



sind reihenweise angeordnet und in großer Zahl vorhanden, da jeder Ofen nur etwa 3 mal im Monat benutzt werden kann. Die Tiegel sind aus gewöhnlichem Töpferton, jedoch mit Sandzusatz, angefertigt; sie sind geradrandig mit geringer Verjüngung nach dem Boden zu. Eine kleinere Art ist außen 32,5 cm hoch und 18 cm im Durchmesser, eine größere 32,5 cm hoch und 25 cm im Durchmesser weit. Behufs Dichtung wird um die Fuge zwischen Tiegelrand und Deckel (von gleichem Durchmesser) ein flacher Wulst aus sehr sandreichem Lehm herumgelegt, fest angedrückt und abgestrichen. Risse an gebrauchten Tiegeln werden in derselben Weise gedichtet. Bei den Muffelöfen enthält der Ofen

nur einen Muffelraum, der etwa 450 cm lang, 125 cm breit und 50 cm hoch ist. Die Rohmischung wird etwa 35 cm hoch eingefüllt, mit Tonplättchen gewölbartig abgedeckt und mit Lehmkitt ähnlich wie die Tiegel gedichtet. Die vordere Ofenseite wird dann mit losen Backsteinen ausgesetzt und dicht mit Sandlehm gedichtet. Bei den Tiegelöfen werden die Tiegel durch die Feuertüren eingesetzt, die groß genug sind, um gleichzeitig als Einsteiglöcher benutzt werden zu können. In die weniger zum Glühen kommenden Ecken und die hintersten unteren Tiegelreihen werden leere Tiegel eingesetzt.

Fig. 41.



In Fig. 41 ist der Grundriß, in Fig. 42 der Querschnitt eines kleinen Tiegelofens dargestellt, der für das reine Sulfatverfahren, wie für das gemischte Sulfat-Sodaverfahren gleich gut geeignet ist. *a* ist Aschenfall mit Rost, *b* Rohbrennofen, *c* Feinbrennofen, *d* Schieber, *e* Rauchkanal.

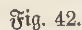


Fig. 42.

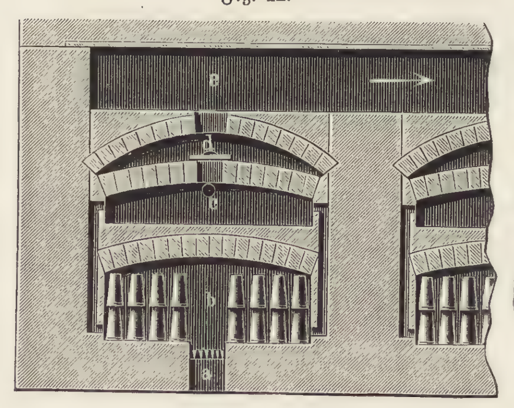


Fig. 43a und 43b stellen einen großen Tiegelofen für das reine Sulfatverfahren dar. *a* ist Aschenfall und Rost, *b* Rohbrennofen, *c* Rauchsammelraum mit Schieber, *d* Rauchkanal.

Fig. 44a und 44b (S. 340) sind Grundriß bzw. Querschnitt eines Muffelofens für das reine Sodaverfahren. *a* ist Aschenfall und Rost, *b* Feuerzüge, *c* Muffel zum Rohbrennen, *d* Rauchsammelraum mit Schieber, *e* Glühraum für Versuche, *f* Rauchkanäle.

Man unterscheidet in chemischer Hinsicht folgende drei Typen der Darstellungsverfahren:

Fig. 43 a.

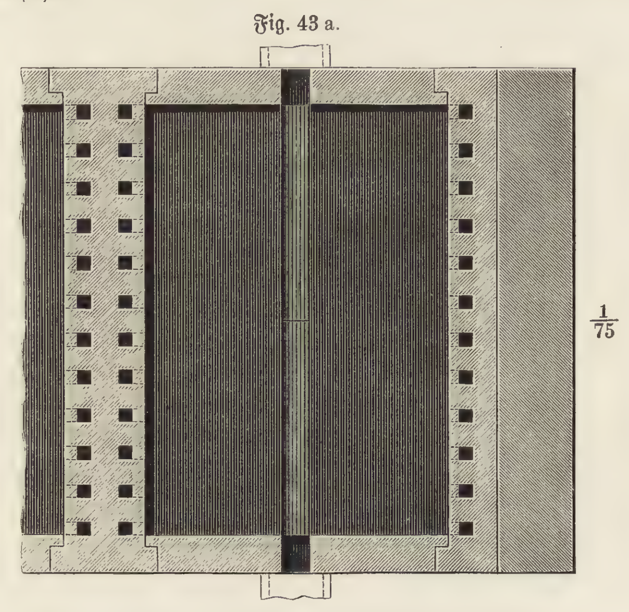
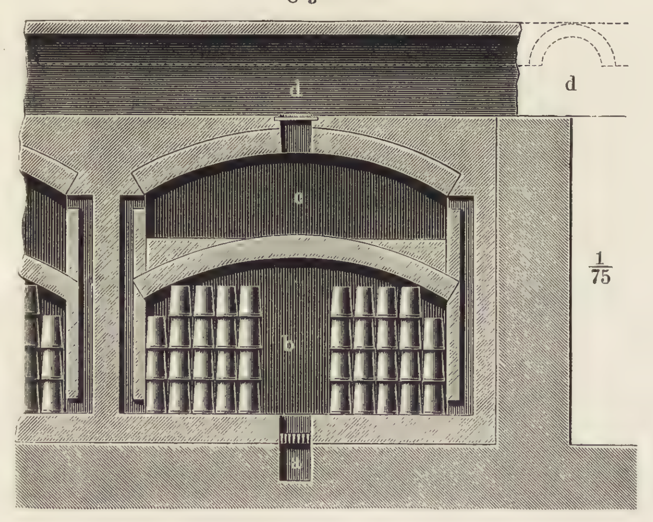


Fig. 43 b.



a) das reine Sodaverfahren, welches zuerst von Guimet, von der Meißener Ultramarinfabrik und von Leverkus angewendet wurde;

b) das **reine Sulfatverfahren**, von Leverkus und von Leykauf ausgebildet;

c) das **gemischte Sulfat-Sodaverfahren**, welches bald nachher von verschiedenen in Anwendung gebracht worden ist.

Fig. 44 a.

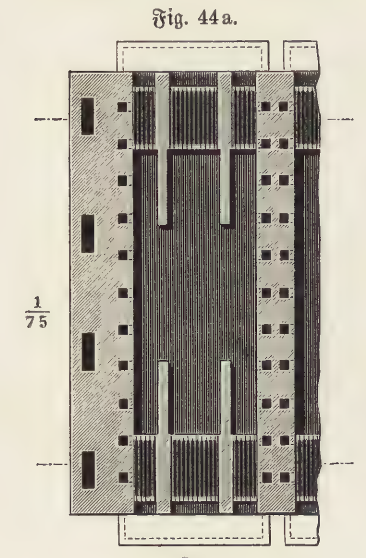
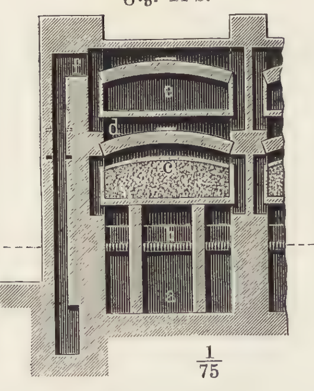


Fig. 44 b.



Alle drei Verfahren haben sich bis heute erhalten, jedoch mit dem Unterschied, daß früher im Rohbrand stets dasselbe Produkt, nämlich grünes Ultramarin von niederem Schwefelgehalt, erhalten wurde, während später die Produkte je nach dem angewandten Verfahren von sehr verschiedener Beschaffenheit und von höherem Schwefelgehalt waren.

Bei dem **reinen Sulfatverfahren** wird in folgender Weise gearbeitet. Ein Gemisch, bestehend aus

400 kg hartgebrannter Erde,
560 „ Sulfat,
118 „ Holzkohle,

wird in 260 Tiegel der kleineren Art eingefüllt, in einen der kleineren Öfen, der noch für weitere 60 leere Tiegel Platz hat, eingesetzt und in 12 bis 16 Stunden fertig gebrannt. Die Feuerung wird anfangs mäßig gehalten, dann rasch gesteigert und bis zuletzt auf lebhaftester Gelbglühhitze erhalten. Nach dem Ausbrennen der letzten Kohlenschüttung werden die Öffnungen der Feuertüren und die Aschenfalls durch Eisenplatten geschlossen, die Fugen mit Lehm verstrichen und der Kaminschieber geschlossen, alles zum Zweck, den Luftzutritt zu verhindern. Während der mehrtägigen Abkühlung findet jedoch durch die Poren des Mauerwerks ein mäßiger Luftzug statt, der auch durchaus erforderlich ist, um die Bildung von grünem Ultramarin zu bewirken. Aus der obigen Mischung von 1078 kg werden 750 kg Rohbrand und aus diesem 450 kg fertiges Ultramarin erhalten. Das aus dem reinen Sulfatverfahren stammende blaue Ultramarin besitzt gegenwärtig eine nur untergeordnete Bedeutung, weil viel farbkräftigere Sorten nach den beiden anderen Verfahren hergestellt werden

können. Für die Darstellung des grünen Ultramarins ist dagegen das reine Sulfatverfahren nicht zu entbehren.

Der chemische Vorgang beim Rohbrennen kann ungefähr in folgender Weise geschildert werden. Die Zusammensetzung des grünen Ultramarins ist, wie wir oben gesehen haben, $Si_6 Al_6 Na_8 S_2 O_{24}$, die des Kaolins $Si_6 Al_6 O_{21}$, das letztere muß somit beim Rohbrennen aufnehmen $Na_8 S_2 O_3$, die aus $4 Na_2 SO_4 + x$ Kohle geliefert werden. Die Mischung enthält auf 400 kg Ton 560 kg Sulfat; nach der Gleichung $Si_6 Al_6 O_{21} : 4 Na_2 SO_4 = 666 : 568$ beanspruchen 400 kg Ton 341 kg Sulfat, womit im Rohbrand unbenutzt $560 - 341 = 219$ kg Sulfat verbleiben, die durch Kohle zuerst zu Schwefelnatrium reduziert und während der Abkühlung wieder zu Sulfat oxydiert werden. Von der in 341 kg verbrauchten Sulfats enthaltenen Schwefelmenge (76 kg) wird nach obigen Gleichungen nur die Hälfte vom grünen Ultramarin aufgenommen, während die andere frei wird und mit dem entstehenden Einfach-Schwefelnatrium Mehrfach-Schwefelnatrium bildet oder auch zu schwefliger Säure verbrannt mit den Ofengasen entweicht; es entstehen aber auch Natriumoxysulfide. Als normales Endergebnis gilt aber, daß ungefähr 38 kg Schwefel als Schwefeldioxyd entweichen, während 219 kg des verwendeten Sulfats sich im Rohbrand als solches wiederfinden.

Das gemischte Sulfat-Sodaverfahren ergibt als Endprodukt des Rohbrennens ebenfalls grünes Ultramarin, das aber von viel dunklerem Aussehen, als nach dem reinen Sulfatverfahren ist, und auch eine andere Zusammensetzung besitzt. Die Hauptanwendung des gemischten Verfahrens ist die zur Herstellung von reinblauen Ultramarinsorten, während die nach dem reinen Sulfatverfahren dargestellten einen mehr grünlichblauen Ton besitzen und weniger farbkräftig sind. Die Mischung setzt sich zusammen aus:

a)			b)		
400	kg	hartgebrannter Erde,	400	kg	hartgebrannter Erde,
300	„	Sulfat,	350	„	Sulfat,
130	„	Soda,	80	„	Soda,
110	„	Schwefel,	105	„	Schwefel,
80	„	Schwarzpech,	80	„	Schwarzpech.

Je mehr in dem Mischungsverhältnis das Sulfat vorherrscht, umsomehr nähert sich das Produkt dem des reinen Sulfatverfahrens und um so billiger stellt sich der Herstellungspreis. Das Rohbrennen erfolgt hier bei geringer Glühhitze und der Rohbrand ist weniger fest, daher leichter aus den Tiegeln zu entfernen, als bei dem Sulfatverfahren; die Grünbildung ist ebenfalls weiter vorgeschritten. Eine Mischung liefert etwa 720 kg Rohbrand und 520 kg fertiges Blau. In den weniger heißen Stellen des Ofens erfolgt die Grünbildung oft unvollkommen und dieses sogenannte „Unfertige“ muß aussortiert werden; seine Menge beträgt etwa 34 kg aus einem Brand. Das Unfertige wird

einer späteren Mischung ohne weiteres zugefügt. Eine weitere Aussortierung wird dadurch notwendig, daß das Grün bei diesem Verfahren durch die Lufteinwirkung leichter zerstört wird, als bei dem Sulfatverfahren; es bildet dann entweder eine weiße Masse, die dem Unfertigen beigefügt werden kann, oder auch ein angebranntes mattes Grün oder Blau, welches abgeschabt („Schabsel") und auf Blausorten zweiter Qualität verarbeitet wird. Durchschnittlich ist die Menge des Schabsels etwa 40 kg, neben 480 kg reinem Blau. Die Zusammensetzung des grünen Ultramarins nach diesem Verfahren kann durch die Formel $Si_6 Al_6 Na_9 S_3 O_{24}$ ausgedrückt werden. Die Reaktionen sind hier verwickelter, als beim reinen Sulfatverfahren. Aus Soda und Schwefel können Natriumpolysulfide (etwa Dreifach-Schwefelnatrium) entstehen, während Sulfat Einfach- bis Zweifach-Schwefelnatrium liefert. Im heißen Rohbrand könnten bis 150 kg Fünffach-Schwefelnatrium enthalten sein, die während der Abkühlung 100 kg Sulfat und 95 kg Schwefel, der zu schwefliger Säure verbrennt, ergeben. Die Betriebszeit ist dieselbe wie beim Sulfatverfahren, dagegen ist der Tiegelverbrauch ein geringerer.

Das reine Sodaverfahren kann nach zwei Arten betrieben werden, je nachdem reiner Ton oder ein kieselreiches Tonerdesilikat angewendet wird. Während ursprünglich nur reiner Ton angewendet wurde, fand man in den 50er Jahren, daß bei Verwendung gewisser, nicht geschlämmter Tonsorten schon im Rohbrand ein mehr oder weniger vollendetes Blau erzielt werden könne, das gegen Alaunlösung widerstandsfähiger und schöner im Farbton sei. Die Ursache dieses Verhaltens wurde später in dem höheren Kieselgehalt erkannt, der dem ungeschlämmten Ton eigen war. Das kieselreiche Ultramarin wurde immer mehr bevorzugt und verdrängte das kieselarme gänzlich, so daß die Bezeichnung „Sodablau" sich ohne weiteres auf das kieselreiche Blau bezog. Die Bezeichnung „kieselarmes Ultramarin" wurde daher dem Blau aus dem gemischten Sulfat-Sodaverfahren beigelegt, nachdem das reine Sulfatverfahren seine Bedeutung für die Blauherstellung ebenfalls verloren hatte. Wenn man das kieselarme Blau aus den drei Herstellungsverfahren unterscheiden will, so wird die Bezeichnung kieselarmes Blau der niederen, mittleren und hohen Schwefelungsstufe gewählt, um die wesentlichen Unterschiede in dem Prozentgehalt an Schwefel auszudrücken.

Zur Darstellung des kieselreichen Sodablaus verwendet man folgende Mischung:

340 kg leichtgebrannte Erde,
60 kg Kieselerde (trocken berechnet),
360 kg Soda (oder 330 kg Soda, 30 kg Sulfat),
300 bis 330 kg Schwefel,
40 kg Kolophonium oder Schwarzpech.

Für einen Brand werden je zwei dieser Mischungen in 400 Tiegel der größeren Art gefüllt, diese mit dem Deckel nach unten mit noch 170 leeren Tiegeln in einen großen Rohbrennofen gebracht, in 12 bis 18 Stunden bis zur Glühhitze gebracht und noch 24 bis 30 Stunden gebrannt. Die Glühhitze ist so niedrig als möglich zu halten, so daß helle Rotglühhitze (etwa 700° C) nicht überschritten werden soll. Bei sorgfältiger Leitung des Rohbrennens ist der Inhalt der Tiegel ebenso vollkommen blau, wie bei den beiden Sulfatverfahren grün. Aus einer Mischung erhält man durchschnittlich 48 kg Unfertiges und 690 kg Rohbrand, wovon 128 kg Schabselblau und 432 kg beste Blausorten, im ganzen 560 kg Handelsware; ein Brand aus 2 Mischungen liefert das Doppelte dieser Mengen.

Die Zusammensetzung des kieselreichen Sodablaus ist $Si_6Al_4Na_6S_4O_{20}$. Dasselbe ist widerstandsfähiger gegen verdünnte Säuren und Alaunlösung als das kieselarme. Die höchste Alaunbeständigkeit hängt aber erfahrungsgemäß nicht nur von dem höheren Kieselgehalt ab, sondern auch von der physikalischen Beschaffenheit des Ultramarins, die von der des verwendeten Tones abhängig ist. Es ist bekannt, daß das aus leichtgebranntem Kaolin dargestellte Produkt weniger säurebeständig ist, als das aus hartgebrannter Erde mit dem gleichen oder nur wenig erhöhten Kieselzusatz. Indes treten in diesem letzteren Falle gewisse Schwierigkeiten beim Rohbrennen auf, die in der dichten Beschaffenheit der Masse ihren Ursprung haben. Allerdings ist die Anwendung der hartgebrannten Erde für die Erzielung des besten Papierblaus nicht zu umgehen.

Um das Unfertige, sowie das verbrannte Ultramarin aufzuarbeiten, wird folgendes Verfahren eingeschlagen. Die Mischung wird zusammengesetzt aus:

190 kg hartgebrannter Erde,
600 kg Unfertigem und Verbranntem, zu $^2/_3$ aus dem Sodaverfahren und $^1/_3$ aus dem Sulfatsodaverfahren herrührend,
170 kg Soda,
10 kg Sulfat,
200 kg Schwefel,
80 kg Schwarzpech.

Sie wird wie beim Sulfat-Sodaverfahren gebrannt und liefert außer 6 kg Unfertigem

18 kg Schabsel = 12 kg ausgewaschenes Rohgrün II. Qualität,
950 kg guten Rohbrand = 665 kg ausgewaschenes Rohgrün I. Qualität.

5. Das Auswaschen des Rohbrandes und die Wiedergewinnung von Sulfat.

Diese Operation erfolgt am besten in der Weise, daß man die Rohbrandstücke ohne jegliche Vorzerkleinerung in einen mit Filterboden versehenen Behälter

bringt, dessen Ablaufrohr von unten bis nahe an den oberen Rand aufwärts gebogen ist. In den vollständig gefüllten Behälter läßt man warmes Wasser einfließen, bis dasselbe aus dem Ablaufrohr abfließt. Wenn es sich nur um das Auswaschen handelt, so läßt man nach mehrstündigem Stehen der ersten Füllung das Wasser wieder ununterbrochen laufen, bis es am Ablaufrohr gänzlich salzfrei befunden wird. Soll das Sulfat durch Eindampfen wiedergewonnen werden, so verbindet man 4 bis 6 Behälter in der Weise miteinander, wie dies beim Auslaugen der Rohsoda in dem Leblancverfahren

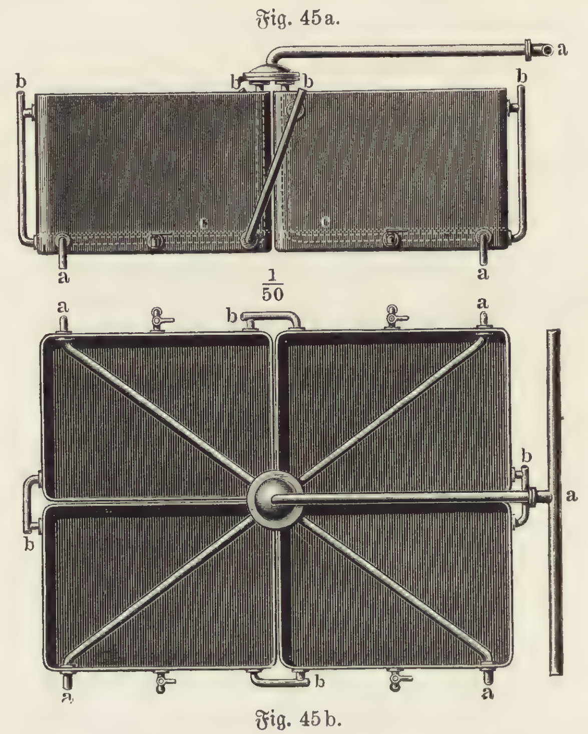


Fig. 45a.

Fig. 45b.

üblich ist; am besten nimmt man 4 Behälter und begnügt sich mit einer Konzentration von 22° Bé, indem eine größere durch Auskristallisieren leicht Störungen verursacht. In Fig. 45a und 45b ist eine zweckmäßige Anordnung des Auslaugeapparates veranschaulicht. *a, a* sind Dampfleitungen für den Abdampf der Dampfmaschine, *b, b* Laugeröhren von einem Kasten zum anderen, *c* ist Siebboden. Jeder der vier Kasten faßt 500 kg Rohbrand; die Kasten sind aus Gußeisen. Zu den Eindampfpfannen kann gutes Kesselblech benutzt werden, der Betrieb muß jedoch kontinuierlich erfolgen. Das Sulfat wird in bekannter Weise ausgesoggt und in flachen gußeisernen Muffeln (ähnlich den

(Gasretorten), die durch die abziehenden Feuergase der Pfannen hauptsächlich von oben her und nicht bis zum Glühen erhitzt werden, getrocknet und ist dann zur Wiederverwendung geeignet. Eine Pfanne von 4 m Länge, 1,7 m Breite und 0,8 m Höhe liefert in 12 Stunden 230 kg trockenes Sulfat bei einem Verbrauch von 300 kg Kohlen.

6. Das Trocknen und die Bereitung des Heißwassers.

Aus dem ausgewaschenen Rohbrand wird nunmehr das grüne bzw. das blaue Rohultramarin auf getrennten Wegen weiter verarbeitet. Das Rohgrün des Sulfatverfahrens gelangt in die Trocknerei, wohin später auch die fertigen Sorten von Blau und von Grün aus dem reinen Sulfatverfahren kommen. Die Trockeneinrichtungen stehen mit solchen zur Bereitung des Heißwassers in Verbindung.

Fig. 46a.

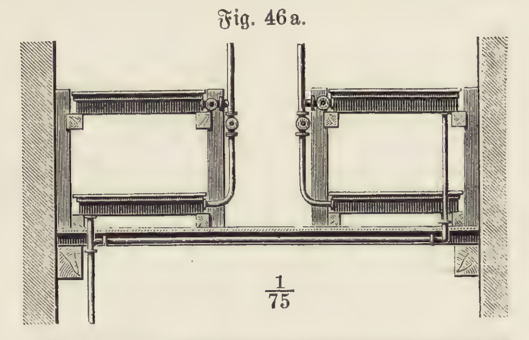




Fig. 46b.

Früher wurde der Wärmebedarf aus den abziehenden Feuergasen der Rohbrennöfen gezogen, später in mehr rationeller Weise aus dem Abdampf der Dampfmaschinen. Der Abdampf wird durch einen aufrechten Röhrenvorwärmer für das Speisewasser der Dampfkessel geleitet, wobei mit etwa $^1/_5$ des Abdampfes das gesamte Wasser für eine Anlage von 130 Pferdekräften auf etwa 100° vorgewärmt wird, wenn etwa 6 qm Heizfläche benutzt werden; die übrigen $^4/_5$ des Abdampfes werden von dem Kondenswasser getrennt und zum Trocknen, sowie der Heißwasserbereitung

verwendet. Die Trockengefäße bestehen aus flachen, 12 cm hohen gußeisernen Pfannen von 1,3 m im Quadrat, von denen je 4 Stück reihenweise in einen gemeinschaftlichen Untersatz aus Blech eingesetzt und mit Dichtungsschnüren untereinander und mit dem Untersatz verschraubt sind. Die Pfannen werden behufs Raumersparnis in zwei Reihen übereinander angeordnet, wie aus den Fig. 46a und 46b ersichtlich ist. *a* sind Zungen zur Dampfverteilung, *b* die Stöße der Gußeinsätze. Der Dampf wird an der Schmalseite des Untersatzes zugeführt und der übrig bleibende Anteil an der entgegengesetzten Schmalseite von dem Kondenswasser getrennt und zu einem Vorwärmer geleitet; bei einem Betrieb von 130 Pferdekräften und ausgedehnter Schlämmereieinrichtung ist ein Wasserraum von 10 cbm erforderlich. Eine Reihe Dampfpfannen gleich vier Einsätzen faßt und liefert 140 bis 150 kg Rohgrün trocken in 24 Stunden; von den später zu beschreibenden Salzsorten werden 320 kg, von fein Abgeschlämmtem 120 bis 150 kg in je 2 Tagen trocken erhalten. Die Salzsorten enthalten, aus dem Schlammkasten kommend, 20 Proz. Wasser; alle Salzsorten gehen vorher durch Filterpressen, die Filterkuchen halten dann aber noch viel mehr Wasser zurück, als die Salzsorten.

7. Das Feinbrennen.

Wenn die Herstellung des grünen Ultramarins gelungen ist, so hat die Darstellung des blauen daraus keine Schwierigkeiten mehr. Das grüne Ultramarin muß zu diesem Behufe in vorangeführter Weise zunächst ausgelaugt und gemahlen werden. Obwohl das grüne Ultramarin durch Glühen mit Salmiak, sowie durch Chlor, wenn es über das glühende grüne Ultramarin geleitet wird, in das blaue verwandelt werden kann, so ist man doch dabei stehen geblieben, zu dieser Umwandlung die Einwirkung der schwefligen Säure anzuwenden. Letztere bringt diese Farbenveränderung sehr rasch hervor, wenn man über das glühende Ultramarin schweflige Säure leitet, was man im kleinen sogar in einer Glasröhre über der Weingeistlampe ausführen kann. Dasselbe Verfahren wendet man zum Bläuen des Ultramarins im großen an und nennt diesen Röstprozeß in der Ultramarintechnik zum Unterschiede von dem Rohbrennen das Feinbrennen oder Blaubrennen des Ultramarins. Man erhitzt oder röstet das grüne Ultramarin mit Schwefel, wobei dieser sich entzündet, also die schweflige Säure in nächster Berührung mit dem grünen Ultramarin erzeugt wird. Hierbei wird ein Teil der schwefligen Säure und zugleich Natrium im Ultramarin unter Bildung von schwefelsaurem Natron oxydiert, was dadurch bewiesen wird, daß nach dieser Behandlung das entstandene blaue Ultramarin an Wasser eine gewisse Menge Glaubersalz abgibt. Weil nun hierbei Natrium entzogen wird, die Menge des Schwefels im Rückstande aber nicht abgenommen hat, so muß entweder aus dem im grünen Ultramarin vor-

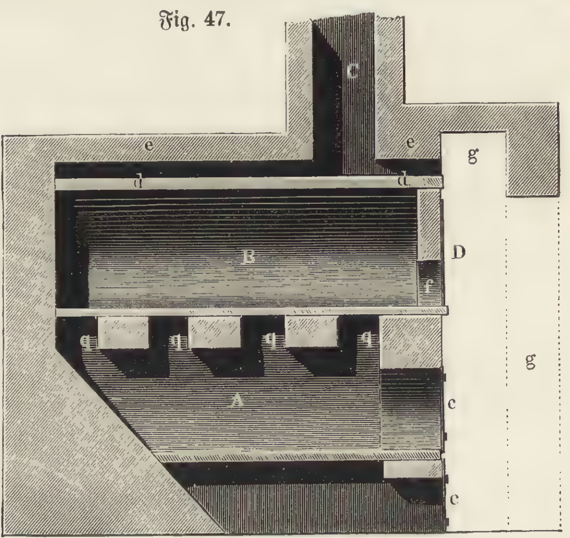
handenen Schwefelnatrium ein Mehrfach-Schwefelnatrium entstanden sein, dessen Natur unbekannt ist, oder freier Schwefel, von dem, wie oben erwähnt, die Färbung abhängen könnte. Erhitzt man grünes Ultramarin in einer Porzellanschale und streut Schwefel darauf, so entzündet sich der letztere, und während seiner Verbrennung nimmt das Ultramarin eine blauere Färbung an, namentlich an den Kanten der Schale, wo die Luft zuströmt. Hier zeigt auch das Ultramarin ein Erglühen durch Oxydation des Natriums, was im mittleren Teile der Schale nicht stattfindet, wo die Luft vom Schwefel völlig desoxydiert anlangt. Wiederholt man dieses Verfahren öfter unter Umrühren, so wird das Ultramarin endlich ganz blau; aber durch zu langes und öfteres Rösten verschwindet die blaue Farbe wieder, d. h. sie wird weniger intensiv und endlich weiß. Man muß als Grund dieser Entfärbung annehmen, daß bei längerer Röstung entweder alles Natrium oder der färbende Anteil des Schwefels entzogen werden; daher muß die Einwirkung der schwefligen Säure, oder wenigstens der Luftzutritt neben ihr in gewisse Grenzen eingeschränkt bleiben, wenn das intensivste blaue Produkt entstehen soll. Dagegen hat es den Anschein, daß die Farbe nicht zerstört wird, wenn man das grüne Ultramarin in Glasröhren mit schwefliger Säure ohne Luftzutritt behandelt.

Die Umwandlung des grünen Ultramarins in das blaue durch Einwirkung von schwefliger Säure in der Hitze, das Feinbrennen, wird im großen auf dreifache Weise ausgeführt.

Erste Methode. Man bedient sich eiserner kleiner Zylinder, welche über einem Feuerraum eingemauert sind, so daß sie zum schwachen Glühen erhitzt werden können. In den Zylinder kann eine mit Schaufeln versehene Flügelwelle eingepaßt werden, deren Achse vorn durch den Deckel herausragt und mittels einer Kurbel umgedreht werden kann. An der oberen Seite befindet sich ein Austrittsloch für schweflige Dämpfe und an dem vordern losen Deckel eine verschließbare Klappe, groß genug, um mit kleinen Schaufeln Schwefel eintragen zu können. Tönerne Zylinder würden besser sein, und man würde ihr vorderes Ende doch mit einem passenden Teile von Eisen verschließen können. Von solchen eingemauerten Zylindern bedarf natürlich die Fabrik eine größere Anzahl. Sie werden in einem gemeinschaftlichen Ofen in eine Reihe nebeneinander eingemauert, doch besitzt jeder Zylinder seinen eigenen mit Schieber regulierbaren Zug in den Schornstein. Die erwähnten oberen Abzüge der Zylinder zur Entfernung der schwefligen Dämpfe können ebenso in einen gemeinschaftlichen über den Öfen angebrachten Kanal ausmünden, in welchem sich dann mit der Zeit Ultramarinstaub ansammelt, und von wo aus die Dämpfe gleichfalls in den Schornstein gehen, oder z. B. in die Bleikammern einer mit der Ultramarinfabrik in Verbindung stehenden Schwefelsäurefabrik geleitet werden können.

Das Rösten und Abbrennen mit Schwefel geht darin auf folgende Weise vor sich. Der Ofen wird angeheizt, der Zylinder mit 12 bis 15 kg grünem Ultramarin beladen und wieder verschlossen. Im Verlaufe der Erhitzung wird nun die Flügelwelle zuweilen gedreht, um eine gleichmäßige Verteilung der Wärme in der Beschickung zu bewirken. Wenn die letztere so heiß geworden ist, daß sich eine probeweise in den Zylinder geworfene kleine Quantität Schwefel entzündet, so mäßigt man das Feuer, um die Beschickung auf dieser Temperatur zu erhalten, oder sie wenigstens nicht viel höher steigen zu lassen. Man wirft alsdann in den Zylinder eine Ladung von etwa $^1/_2$ kg gepulverten Schwefel, dreht die Flügelwelle rasch und läßt die Einfüllöffnung an dem vorderen Verschluß offen, damit die zur allmählichen Verbrennung des Schwefels

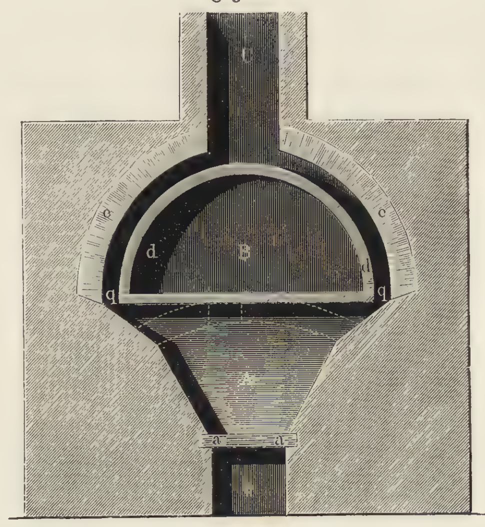
Fig. 47.



nötige Luft eintreten kann. Man dreht dann langsamer, bis man bemerkt, daß keine Schwefeldämpfe mehr entstehen und verbrennen, worauf man mit einem an Draht befestigten Löffel eine Probe Ultramarin herausholt, das nun bläulich grün geworden ist. Diese Operation wiederholt man mit einer neuen, gleich großen Quantität von Schwefel so oft, bis die herausgenommene endlich rein blau gewordene Probe des Ultramarins zeigt, daß bei der letzten Beschickung mit Schwefel die blaue Farbe an Reinheit und Intensität nicht erheblich mehr gewonnen hat. Damit die Flügelwelle beim Umdrehen nichts aus der oberen Öffnung, durch welche die Luft Zutritt hat, herauswirft, kann man in dieselbe einen kurzen schräg stehenden Hals einsetzen. Man entleert den Zylinder durch Wegnahme seines Deckels, d. h. des unteren Teils der vorderen Wand, und Ausziehen der Masse in einen untergesetzten eisernen Kasten.

Zweite Methode. Bei dieser bedient man sich statt der Zylinder gemauerter Herdöfen, von der Einrichtung, daß die Flamme der Heizung ebenso, wie bei der ersten Methode, nicht direkt, sondern immer nur indirekt auf die Beschickung des Herdes einwirken kann. Fig. 47 ist der Durchschnitt eines solchen Ofens nach der Länge im Aufriß, Fig. 48 der Durchschnitt desselben nach der Breite, Fig. 49 der Grundriß desselben im Durchschnitt auf der Ebene des Herdes. Gleiche Buchstaben bedeuten gleiche Teile.

Fig. 48.



A Feuerraum, *B* Herd zur Aufnahme des Ultramarins, auf einem flachen Gewölbe ruhend. Einzelne Kanäle *qq* in letzterem leiten die Flamme zwischen das Herdgewölbe *dd* und das Gewölbe um denselben *ee*, welches bis zum

Fig. 49.

Schornstein *C* damit parallel läuft, dann sich in letzteren öffnet. Der Feuerraum *A* hat einen Rost *aa*, den Aschenraum *b* und die Ofentür *c*.

Der Herd hat vorn eine Öffnung *f*, welche durch eine eiserne in einer Bahn laufende, hängende Falltür ganz oder teilweise verschlossen werden kann. Diese Öffnung ist mit einem Mantel *gg* überwölbt, welcher die aus der Herdtür kommenden Dämpfe in den Schornstein führt, so daß sie nicht in das Lokal, worin der Ofen aufgestellt ist, entweichen können. Alle der Erhitzung ausgesetzten Teile werden aus guten Schamottesteinen erbaut, von denen die zum Bau des Herdes und des Herdgewölbes dienenden noch besonders durch Abschleifen genau zusammengepaßt sind. Von diesen Röstöfen gebraucht eine Fabrik zwar gleichfalls eine größere, jedoch immer eine geringere Anzahl, als von den vorhin beschriebenen Zylindern, da die Öfen geräumiger sind und mehr leisten, als die Zylinder.

Diese Öfen werden angeheizt, bis das Innere des Herdes dunkle Rotglühhitze angenommen hat, hierauf wird die Falltür aufgezogen und aufgehängt, und eine 5 bis 8 cm hohe Schicht grünen Ultramarins, den man schaufelvollweise einträgt, auf dem Herde ausgebreitet und unter Verschluß der Tür so lange erhitzt, bis darauf geworfener Schwefel sogleich zu brennen beginnt. Dann wird bei aufgezogener Tür auf das Ultramarin eine Schaufel voll Schwefel geworfen, welchen man mit einer eisernen Krücke zerrührt und unter fortgesetztem Umrühren der ganzen Masse verbrennen läßt, wobei die Tür soweit herunter gelassen wird, daß nur noch eine zum Umrühren der Masse genügende Öffnung bleibt. Nach dem Verbrennen des Schwefels trägt man aufs neue eine gleiche Quantität Schwefel ein und wiederholt diese Operation so oft, bis die nach jedesmaliger Verbrennung des eingetragenen Schwefels herausgenommene Probe zuletzt zeigt, daß die Intensität der blauen Farbe nicht mehr zunimmt. Man vermeidet eine größere Erhitzung, als zu einer rasch erfolgenden Verbrennung des Schwefels erforderlich ist. Die Bläuung des grünen Ultramarins wird auf diesen Herden in kürzerer Zeit bewirkt, als bei der erstbeschriebenen Anwendung von Zylindern, indem vermöge des größeren Luftzutritts auf dem Herde mehr schweflige Säure gebildet wird und weniger Schwefel lediglich verdampft, wie es bei mangelndem Luftzutritt in den Zylindern der Fall ist. Nach erreichter Intensität der Farbe wird das blaue Ultramarin ausgezogen, und der Herd zur Fortsetzung der Arbeit aufs neue beschickt.

Dritte Methode. Hierbei bedient man sich der oberen herdförmigen Abteilung des Rohbrennofens (s. Fig. 41 und 42 auf S. 338) *c*, in welche während des Rohbrennens die abziehenden Feuergase durch zwei Reihen seitlicher Öffnungen eintreten und durch eine Öffnung im Scheitel des Gewölbes, die durch einen Schieber geschlossen werden kann, in die Kaminzüge austreten. Beispielsweise sei hier das Feinbrennen des Grüns aus dem gemischten Sulfat-Sodaverfahren beschrieben. Bei der Einstellung der Feuerung des Rohbrennofens, die immer zur Nachtzeit erfolgt, sind die Feuerlöcher an beiden Längs-

seiten des Feinbrennherdes hellglühend und der Raum viel zu heiß, um gleich mit der Arbeit beginnen zu können. Nach Verlauf von etwa 12 Stunden (bei geschlossenem Schieber und Arbeitstüren) sind die Feuerlöcher im Tageslicht kaum sichtlich glühend und nun kann das Einfüllen des Rohgrüns erfolgen, nachdem der Herd mit nassen Tüchern gereinigt worden ist. Das Rohgrün geht zuerst, aus der Trocknerei kommend, über einen Mahlgang mit Siebwerk, auf welchem 500 bis 600 kg Grün mit einem Zusatz von 25 bis 30 kg Schwefel in 12 Stunden gemahlen und gesiebt werden. Nach der Beschickung wird der Schieber nahezu geschlossen, die Arbeitstüren werden eingesetzt und die Fugen mit Sandlehm verstrichen. Durch eine kleine Öffnung in jeder der beiden einander gegenüberliegenden Arbeitstüren an den Stirnseiten des Herdes wird ein hakenförmig gebogener Draht eingeführt und das Grün vermittelst desselben einmal in der Stunde leicht umgerührt, bis der Schwefel nach Verlauf von 4 bis 5 Stunden gänzlich abgebrannt ist. Von diesem Zeitpunkte an wird die Masse zwei- bis dreistündlich mit einer schaufelförmigen Krücke durch die geöffneten Arbeitstüren gut umgerührt, wonach die Schieber und die Türen jedesmal geschlossen werden. Nach Verlauf von 24 Stunden seit dem Einfüllen wird mit dem Umrühren aufgehört, der Feinbrand einige Tage in Ruhe gelassen und erst entfernt, wenn auch der Rohbrand entleert werden kann. Während der ersten Periode, wenn der Schwefel noch brennt, geht die grüne Farbe in eine dunkel schwarzblaue mit grünem Stich über, hellt sich dann aber allmählich auf und nimmt das feurige Aussehen des fertigen Ultramarins an.

Der Feinbrand, 500 bis 600 kg, wird nunmehr in einem Holzkasten von 2 m Länge, 1,4 m Breite und 1,2 m Höhe durch vier- bis sechsmaliges Aufgießen von heißem Wasser, Umrühren und Absitzenlassen vollkommen ausgelaugt, wobei von einem Wasser zum anderen je 6 Stunden erforderlich sind.

Der Vorgang beim Feinbrennen beruht zweifellos auf einem Oxydationsprozeß, jedoch nicht in dem einfachen Sinne, als ob der hinzutretende Sauerstoff von dem Grün aufgenommen werden würde; vielmehr verbindet sich der Sauerstoff mit dem verbrennenden Schwefel zu schwefliger Säure und andererseits mit einem Teil des im Ultramaringrün enthaltenen Schwefelnatriums zu Natriumsulfat.

Die Zusammensetzung der Produkte des Rohbrennens und des Feinbrennens ist vergleichsweise in folgender Tabelle dargestellt.

	Grün	Blau
Gemischtes Sulfat-Sodaverfahren . .	$Si_6 Al_6 Na_9 S_3 O_{24}$	$Si_6 Al_6 Na_{7,5} S_3 O_{24}$
Reines Sulfatverfahren	$Si_6 Al_6 Na_8 S_2 O_{24}$	$Si_6 Al_6 Na_7 S_2 O_{24}$
Reines Sodaverfahren	$Si_6 Al_6 Na_{10} S_4 O_{24}$	$Si_6 Al_6 Na_8 S_4 O_{24}$.

8. Teils angestrebte, teils ausgeführte Verbesserungen in der Ultramarinfabrikation.

Es ist nicht zu verkennen, daß die beschriebene Darstellungsweise des blauen Ultramarins nach mehrfachen Richtungen hin einer Vervollkommnung fähig ist. In den 70er Jahren, in welchen sich die Ultramarinfabrikation immer mehr ausgebreitet hat und eine außerordentliche Konkurrenz hierin erwachsen ist, sind denn auch verschiedene Verbesserungen der Fabrikation teils ausgeführt, teils versucht. Dieselben bestehen einmal in der Anwendung anderer Einrichtungen zum Verglühen und Erhitzen der Masse, sodann auch in der Anwendung eines Satzes, welcher unter gewissen Umständen sogleich, oder durch bloßes Rösten oder Glühen an der Luft ohne Schwefelzusatz ein blaues Ultramarin zu geben vermag. Im letzteren Falle ist dann von der Darstellung eines brauchbaren Ultramaringrüns überhaupt abgesehen. Endlich hat man, wie bereits angedeutet, gefunden, daß Tone, welche verhältnismäßig mehr Kieselsäure als die Kaoline enthalten, oder mit Kieselsäure versetzte Kaoline unter gewissen Bedingungen Ultramarine liefern, welche dem natürlichen, aus Lasurstein gewonnenen Ultramarin insofern hinsichtlich des chemischen Verhaltens näher stehen, als sie zwar immer noch durch Essigsäure und Alaunlösung zersetzt werden, jedoch im Vergleich mit anderem künstlichem Ultramarin weit schwieriger und langsamer. Diese größere chemische Beständigkeit des Produktes ist als eine sehr wesentliche Verbesserung zu betrachten, wenigstens sind solche schwerer lösliche Ultramarine zu gewissen Zwecken besonders gesucht und nur allein anwendbar. Man nennt derartige Produkte, wie gesagt, *kieselreiche* Ultramarine, und die meisten in den letzten Jahren entstandenen Ultramarinfabriken produzieren solche kieselsäurereichen Sorten. Diese Fabrikation gewährt im Vergleich mit der vorhin beschriebenen Gewinnung des kieselarmen Ultramarins den Vorzug, daß man, wie unten noch weiter erläutert ist, durch einmaliges Brennen der ursprünglichen Rohmischung unmittelbar blaues Ultramarin erhält, so daß die beim kieselarmen Produkte erforderliche zweite Glühoperation, das Feinbrennen, hier ganz erspart wird.

Die verbesserten Vorrichtungen zum Verglühen und Schmelzen der Mischungen für die Ultramarine sind entweder Öfen, welche den Glasschmelzöfen gleichen, oder Flammöfen, oder auch eine Art von Muffeln aus feuerfestem Ton, ähnlich den Retorten, wie sie zur Darstellung von Leuchtgas üblich sind, und welche gleich diesen paarweise nebeneinander eingemauert werden.

In den ersteren Öfen, in welchen sich die Masse in bedeckten Glashäfen befindet, kann sie durch zeitweise Abnahme des Deckels beobachtet und, nachdem sie die richtige Beschaffenheit angenommen hat, ausgeschöpft und durch neue Masse ersetzt werden. Diese Öfen erlauben also einen kontinuierlichen größeren

Betrieb, erfordern aber alle die Nebenanstalten, wie in einer Glashütte, um die Schmelzhäfen herzustellen, sie vorzuwärmen, aus- und einzusetzen, wenn zerbrochene oder zersprungene ausgewechselt werden sollen.

Das Verglühen der Ultramarinmischungen in eigentlichen Flammöfen auf vertieftem Herde mit Reverberierfeuer scheint nirgends zu guten Resultaten geführt zu haben.

Dagegen wird das Schmelzen der Ultramarinmasse in den Leuchtgasretorten ähnlichen Muffeln, welche vorn mit einer losen Tür verschlossen oder vermauert sind, im großen ausgeführt. Namentlich benutzt man dieselben zur Fabrikation der kieselreichen Ultramarine, während zur Gewinnung kieselarmer Produkte die Tiegelöfen häufiger Anwendung finden. In der vorderen Wand dieser Muffeln bleibt außerdem noch eine versetzte kleine Öffnung, teils zum Austreten der Gase, teils um Proben der Masse ausziehen zu können, welche so lange erhitzt wird, bis sie die erfahrungsgemäß beste und gewünschte Beschaffenheit zeigt. Man läßt die Masse alsdann in den Muffeln erkalten, und zwar sehr langsam, damit die Muffeln nicht zerspringen, sondern nach dem Ausnehmen der Masse noch für mehrere neue Brände brauchbar bleiben. Hinsichtlich der Brennmaterialersparnis werden diese letzteren Öfen schwerlich den kleineren Tiegelöfen vorzuziehen sein, weil große Massen schwerer durchzuheizen sind, als kleine; ferner wird ihre zum kontinuierlichen Betriebe erforderliche Anzahl deshalb nicht geringer sein dürfen, weil sie, wie bemerkt, zum Erkalten längere Zeit stehen müssen. Endlich sind auch diese Retorten oder Muffeln schwieriger haltbar herzustellen und daher kostspieliger, als kleine Tiegel. Andererseits gewähren die Muffeln jedoch den Vorteil, daß man die Masse selbst unmittelbar während des Verglühens periodisch untersuchen kann und infolgedessen sicherer arbeitet, als in den Tiegelöfen, bei welchen diese Beobachtung nicht tunlich ist. Selbstverständlich müssen die in solchen Retorten gewonnenen Produkte von grünem Ultramarin noch der oben angeführten weiteren Behandlung unterzogen werden, wenn man daraus blaues Ultramarin herstellen will.

Im allgemeinen bieten die Methoden, sich großer tönerner Gefäße zum Schmelzen der Ultramarinmassen zu bedienen, dem Anscheine nach den Vorteil der Brennmaterialersparnis, namentlich diejenigen Einrichtungen, bei denen die Arbeit kontinuierlich fortgehen kann; aber ohne Zweifel sind sie auch mit nicht unerheblichen Nachteilen verbunden. In großen Gefäßen wird die an sich wenig wärmeleitende Masse nicht so schnell durchhitzt, als in kleinen, und durch diesen Umstand wird die erwartete Brennmaterialersparnis ohne Zweifel bedeutend herabgedrückt. Die schon erwähnte schwierigere Herstellung großer Tongefäße macht ihre Verwendung verhältnismäßig teuer, zumal wenn sie öfters unbrauchbar werden. Die kleineren Tiegelöfen haben noch den Vorzug, daß sich

die Fabrikation damit zunächst ohne erhebliche Kosten und Risiko in kleinem Maßstabe betreiben läßt, was z. B. nicht der Fall ist, wenn man mit einem nach Art der Glasöfen eingerichteten Ofen den Betrieb beginnen wollte. Denn im letzteren Falle ist die Schwierigkeit, das erforderliche weit beträchtlichere Anlagekapital angemessen zu verzinsen, viel größer. Man müßte nicht nur mit allen durch den größeren Betrieb bedingten kostspieligen Einrichtungen von vornherein versehen, sondern auch eines regelmäßigen Absatzes des in größerer Menge erzielten Fabrikates zu angemessenen Preisen vorweg sicher sein. Die kleineren Öfen gestatten es, die Produktion allen Verhältnissen leichter anzupassen, und ermöglichen mit wenig Kostenaufwand eine den Konjunkturen des Farbenmarktes entsprechende Produktionsvergrößerung, bis man zu einem anderen Verfahren überzugehen für gut findet. Diese Möglichkeit, ohne beträchtliche Kostendifferenz den Betrieb nach wechselnden Handelsverhältnissen zu reduzieren und zu erweitern, ist aber eine Lebensbedingung der Fabrikation. Denn es ist erfahrungsmäßig leichter, ein gutes Fabrikat zu erzielen, als für dasselbe einen sicheren und rentablen Absatz zu gewinnen, ohne welchen eine Fabrik unter allen Umständen nicht lange betrieben werden kann. Viele Fabriken sind deswegen zugrunde gegangen, weil ihre Anlage zu groß war, und sie demzufolge den Verkauf des Produktes nicht hinreichend schnell, oder nur mit Verlust bewirken konnten. In beiden Fällen gab die zu umfangreiche Anlage keine entsprechende Rente, und die Spekulation war verfehlt.

Hinsichtlich der Mischungen der Rohprodukte zur Erzeugung des grünen Ultramarins hat man neuerer Zeit gefunden, daß es vorteilhafter ist, insofern man mit Soda arbeitet, die Menge der letzteren zu vermindern, dagegen die Quantität des Schwefels zu vermehren. Die erhaltenen grünen Massen lassen sich dann ohne Zusatz von Schwefel bei Luftzutritt vor dem Auslaugen rösten und geben direkt blauen Ultramarin. Auch scheint es, daß eine vermehrte Schwefelmenge, namentlich bei den sodahaltigen Mischungen, die Bildung tieferer Ultramarinblaue veranlaßt. Diese sollen nach R. Hoffmann (III. Methode) sogar 10 bis 12 Proz. Schwefel enthalten können, während bei Anwendung der von Gentele (I. und II. Methode) angegebenen Mengen von Schwefel Ultramarine entstehen, welche ungefähr 7 Proz. Schwefel enthalten.

Was die schon oben angedeutete Wirkung einer größeren Kieselsäuremenge in der Ultramarinmischung, also die Herstellung des kieselreichen Ultramarins betrifft, so hat sich folgendes ergeben. Wenn man statt Kaolin weiße Tone mit größerem Kieselsäuregehalt als jener benutzt, oder Kaoline mit überschüssiger Kieselsäure, oder wenn man Kaolin mit fein gemahlener Kieselsäure versetzt, so daß das Verhältnis zwischen Alaunerde und Kieselsäure im Gemenge ungefähr wie 35 : 65 ist, wobei gewöhnlich auf 100 Kaolin noch 30 Teile der letzteren zuzusetzen sind; wenn man zugleich statt des schwefelsauren Natrons

entweder lediglich oder doch überwiegend Soda anwendet und die erforderliche Quantität Schwefel und Kolophonium zusetzt: so gibt die Mischung bei hinreichend langem Verglühen von vornherein blaues Ultramarin, so daß eine weitere Röstung mit oder ohne Schwefel nicht mehr nötig ist, wohl aber das Auswaschen und Mahlen, überhaupt die ganze mechanische Aufarbeitung des Produkts, wie beim kieselarmen Ultramarin. Die kieselreiche Mischung sintert beim Glühen in der Regel sehr zusammen und schmilzt. Vergleicht man die Zusammensetzung des kieselreichen, fertigen Ultramarins mit dem kieselarmen Produkte, so ergibt sich bei ersterem in der Tat ein oft erheblicher Mehrgehalt sowohl von Kieselsäure wie von Schwefel. Anscheinend ist das Glühen kieselreicher Mischungen am zweckmäßigsten in den Muffelöfen mit retortenartigen Muffeln zu bewirken, denn tatsächlich wird für kieselreiches Ultramarin der Muffelbrand, wie schon angedeutet, namentlich in größeren Fabriken dem Tiegelbrande vorgezogen.

Das kieselreiche Ultramarin hat stets einen rötlichen Schein und hält, wie erwähnt, die Einwirkung von Alaun besser aus, als das kieselarme. Die rote Nüance und die Beständigkeit gegen Alaunlösung nehmen mit dem Gehalt an Kieselsäure zu, und es können sogar Produkte erzeugt werden, die violett bis rosa sind, welche aber als Farben keinen Anklang gefunden haben. Außerdem findet noch zwischen dem durch Feinbrennen des grünen Ultramarins erzeugten, und dem kieselreichen, direkt blaugebrannten Ultramarin ein merkwürdiger Unterschied in dem Verhalten gegen weiße Körper statt. Das ohne Kieselerdezusatz aus grünem dargestellte blaue Ultramarin verliert beim Vermischen mit Zinkweiß seine Farbe bei weitem nicht in dem Grade, wie das mit Kieselsäurezusatz dargestellte, welches schon bei geringem Zusatze fast alle Farbe und auch den Glanz einbüßt. Dagegen lassen sich alle Ultramarine mit Gips, Schwerspat, Kreide, Talk, Stärke mischen, ohne dann diesen Unterschied zu zeigen.

Der gegenwärtige Ofenbetrieb besitzt zweifellos viele Mißstände, als da sind: Verluste von Soda, Schwefel usw.; übergroßer Kohlenverbrauch; bedeutender Aufwand an Glühgefäßen (Tiegeln); Belästigung der Nachbarschaft durch die Gase (schweflige Säure); übermäßiger Aufwand an Handarbeit usw. Diese Mißstände betreffen hauptsächlich das reine Sodaverfahren, nach welchem jetzt die größte Menge von Ultramarin hergestellt wird. Von R. Hoffmann sind vielfache Versuche angestellt worden, um den Ofenbetrieb rationeller zu gestalten. Als Grundlagen für einen kontinuierlichen Ofenbetrieb werden von Hoffmann folgende Punkte angesehen. Die Glühröhren sollen kreisrunden Querschnitt erhalten und nach unten etwas erweitert sein; bei stehender Anordnung müßten sie in einen darunter liegenden Kühl- und Sammelraum ausmünden, der möglichst luftdicht geschlossen werden sollte. Die Herstellung der Glühröhren aus einem oder mehreren ringförmigen Stücken würde zu ver-

meiden und die aus Mauerwerk mit Formsteinen vorzuziehen sein, usw. Sowohl für die Anordnung der aufrecht stehenden Glühröhren, als auch für die etwaige Wahl von wagerecht angeordnetem Glüh- und Kühlraum könnte die Konstruktion der stehenden und liegenden Koksöfen zum Vorbild genommen werden. Von Curtius ist noch ein anderer Weg des kontinuierlichen Ofenbetriebes angegeben worden. Nach seinem D. R.-P. 58779 wird zum Rohbrennen eine Retorte aus Gußeisen verwendet, die innen mit einer dünnen Schicht von feuerfestem Zement überzogen und den Gasretorten ähnlich gestaltet und eingemauert, sowie mit Vorlagen zum Verdichten und Wiedergewinnen entweichender Schwefeldämpfe und mit Ableitungsröhren für Gase versehen ist. Die vordere Füllseite wird nach dem Einfüllen der Rohmischung mit einem Deckel fest verschlossen, während an der hinteren Seite Luft durch eine verschließbare Öffnung eingeleitet werden kann, um das zuerst gebildete Ultramaringrün entweder in der Retorte selbst sehr schnell in das Blau überzuführen oder diese Oxydation in einem unter der Retorte liegenden gemauerten Kühlraum vorzunehmen, welcher mit dem vorderen, leer bleibenden Teil der Retorte unmittelbar in Verbindung steht. Nach beendeter Ultramarinbildung wird der Verschlußdeckel der Retorte abgenommen, das grüne Ultramarin in den Kühlraum ausgekrückt und hier oxydiert. Die Retorte kann dann mit der Rohmischung frisch beschickt und mit der Heizung fortgefahren werden. Einzelheiten über dieses Verfahren sind nicht bekannt geworden, doch dürften die Anwendung des Gußeisens und die Oxydation bei der Glühhitze oder nahe derselben wohl als Schwächen der Methode angesehen werden.

9. Das Naßmahlen und Schlämmen des rohen Ultramarinblaus.

Das rohe Ultramarin ist ein feinsandiges Pulver von kristallinischer Beschaffenheit. Die Farbe des reinen Sulfatblau ist hell grünlichblau, die des gemischten Sulfat-Sodablau mittel reinblau, die des Sodablau dunkel rötlichblau. Beim Naßmahlen und Schlämmen tritt mit der zunehmenden Körnerfeinheit eine Änderung in dem Sinne ein, daß der Farbton heller und die Farbkraft größer wird. Die Einrichtung der Naßmühlen ist zwar im I. Teil dieses Werkes ausführlich erörtert worden, doch sei im nachfolgenden auf einige Eigentümlichkeiten bei der Verarbeitung von Ultramarin hingewiesen. In Fig. 50 ist die beste Konstruktionsart dargestellt. Die Mühlsteine sind aus dichtem Quarzstein und haben 1 m im Durchmesser; die Tourenzahl darf 35 pro Minute nicht überschreiten, um ein Hinausschleudern der Farbbrühe zu verhüten und nicht wesentlich geringer sein, um die Leistung nicht zu verringern. Das Mahlgut wird von innen nach außen oder umgekehrt oder auch in seitlicher Richtung geführt, indem man dem Läuferstein die Form von Fig. 51a gibt oder ihn aus zwei getrennten Teilen (Fig. 51b) bildet. Der Arbeitsaufwand

für die Instandhaltung der Mahlflächen (das Schärfen) ist hier sehr bedeutend. Die Leistung der Mühlen ist am größten, wenn die spiegelglatt gewordenen

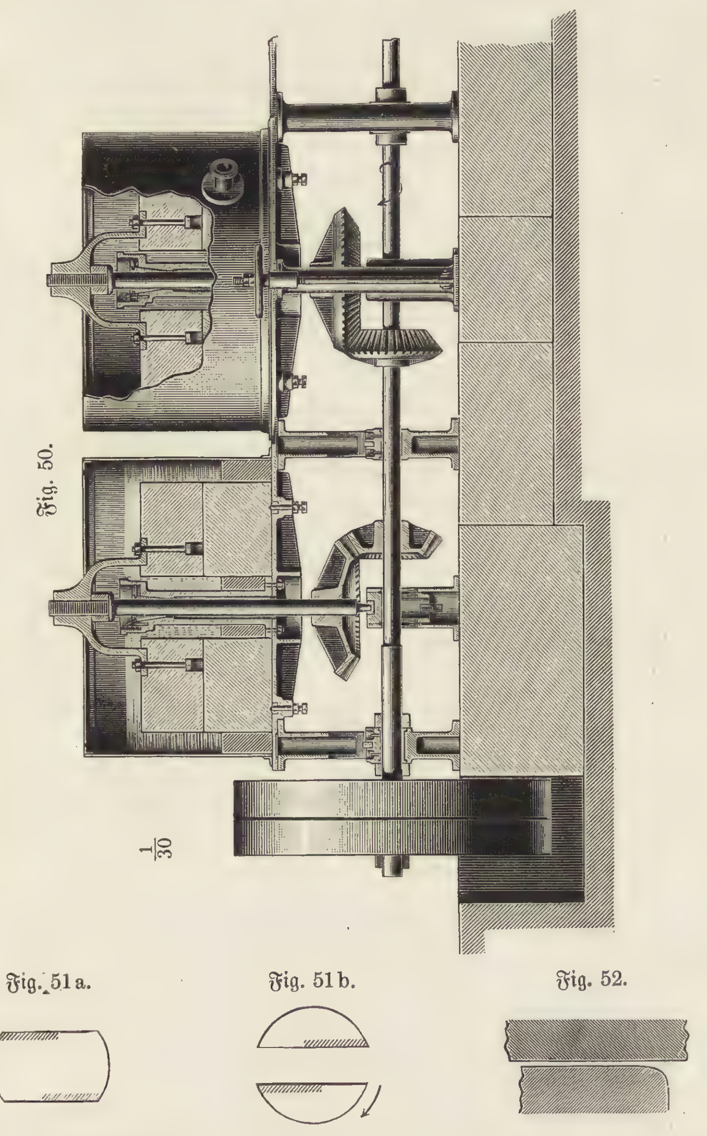


Fig. 50. $\frac{1}{30}$

Fig. 51 a. Fig. 51 b. Fig. 52.

Flächen mit Stahlhämmern leicht gerauht und die Leitriemen derart nachgearbeitet werden, daß sie tangential in die Mahlflächen verlaufen (Fig. 52). Auf je 6 Naßmühlen ist ein geübter Steinschärfer ständig beschäftigt. Eine

Gruppe von 6 Naßmühlen nimmt das Sodablau von einer Mischung, gleich 500 kg, auf, während für einen Feinbrand von 500 bis 600 kg des Sulfat-Sodaverfahrens 10 Naßmühlen erforderlich sind. Die Mahldauer ist sehr verschieden; für dunkle Sorten ist sie kürzer, für helle länger. Im nachfolgenden soll die Arbeitsweise für die reinsten Sorten beschrieben werden, woraus sich dann die möglichen Abkürzungen für gewöhnliche Sorten von selbst ergeben.

Bei dem ersten Naßmahlen werden die Mühlen 24 Stunden nach der Füllung entleert und wieder beschickt; das naßgemahlene Produkt gelangt in hölzerne Schlämmkasten von je 2 m Länge, 1,4 m Breite und 1,2 m Höhe = 3 cbm Füllraum; jeder Kasten kann 2 Füllungen der Naßmühlen, d. h. 1000 bis 1200 kg trockenes Blau, aufnehmen. Für das Schlämmen muß vollkommen reines, kalkfreies Wasser zur Verwendung kommen. Die Schwebefähigkeit des aufgeschlämmten Ultramarins nimmt sofort ab, wenn man ganz geringe Mengen löslicher Kalksalze oder größere Mengen beliebiger anderer Salze hinzufügt. Im Fabrikbetrieb wird von dem Fällen durch Kalksalze Gebrauch gemacht, um das Blau aus den Farbbrühen abzuscheiden, sobald man durch Probeentnahme festgestellt hat, daß das Absetzen bis zu dem gewünschten Grade fortgeschritten ist. Das mittels Kalksalzen niedergeschlagene Ultramarin kann im Fabrikbetriebe nicht mehr zum Schweben und Schlämmen gebracht werden, wohl aber im kleinen durch Aufgießen von heißem Wasser oder Kochen mit etwas oxalsaurem Salz.

Nach dem ersten Aufgießen von heißem Wasser auf das naßgemahlene Blau tritt in den Schlämmkästen das Schweben noch nicht ein; es erfolgt vielmehr eine schlammige Ausscheidung des Ultramarins und Klärung des Wassers in kurzer Zeit. Erst nach ein- oder zweimaliger Wiederholung bildet sich der Satz, der beim weiteren Aufbrühen immer fester wird. Das erste Wasser wird farblos abgezogen; sobald es bei dem wiederholten Aufbrühen gefärbt wird, wird es in einen tiefer stehenden Kasten abgezogen, mit Gipsmilch gefällt und das klare Wasser abgezogen. Der Satz wird noch ein- oder zweimal mit heißem Wasser aufgebrüht, nachdem er in kleine Stücke aufgehackt worden ist.

Ist der Hauptzweck dieses ersten Schlämmens die Reinigung des Satzes von fremden Bestandteilen, so bleibt der Kasten nach jedem Aufbrühen 8 bis 10 Tage stehen, ehe die möglichst dünne Brühe (stets in einen und denselben Sammelkasten) abgezogen und gefällt werden kann. Der hier gesammelte Schlamm ist von größter Feinheit, die Farbkraft jedoch dadurch beeinträchtigt, daß sich hier alle Unreinheiten des rohen Ultramarins anhäufen, namentlich das Eisen, bei Sodablau in Form von Schwefeleisen, bei Sulfat-Sodablau als Eisenoxyd. Die fortschreitende Reinigung des Satzes wird durch Behandlung

einer kleinen Probe mit Salzsäure kontrolliert, wobei dieselbe zuerst grau bzw. gelb und dann nach und nach weiß wird. Aus 100 kg Rohblau werden 12 kg Schlamm und 88 kg Satz erhalten.

Nach dem vollständigen Abziehen der Schlammbrühe erscheint der Satz mit spiegelnder Oberfläche; seine Feinheit und Farbkraft nehmen von oben nach unten ab, während der Farbton von hellem Blau an der Oberfläche in dunkleres Blau nach unten zu, mit zunehmendem Rotstich, übergeht.

Der reine Satz kann ohne weiteres für gewöhnliche Handelsware bestimmt werden; durch ein zweites Naßmahlen und Schlämmen kann daraus eine extra-feine Sorte erzielt werden. Es empfiehlt sich in beiden Fällen, den Satz in mehrere Schichten zu trennen, weil dadurch einerseits die genaue Einhaltung des Farbtons bei der Fertigstellung der Handelssorten, andererseits die Beurteilung der Verwendbarkeit für Extrasorten erleichtert wird. Zu diesem Zweck wird eine kleine stabförmige Probe von quadratischem Querschnitt aus einem herausgehauenen größeren Stück des ganzen Satzes, von oben bis unten reichend und etwa 15 bis 20 cm lang, ausgeschnitten, getrocknet, untersucht und danach bestimmt, ob der Satz in 2, 3 oder 4 Schichten getrennt werden soll. Die Trennung des Satzes in den Schlämmkästen erfolgt dann leicht durch schichtenweises Abhacken in bestimmten Höhen, wobei jede Schicht getrennt zum Trocknen gelangt bzw. gleich dem zweiten Naßmahlen und Schlämmen unterworfen wird.

Während das beschriebene Schlämmverfahren für Sodablau geeignet ist, sind für Sulfat-Sodablau einige Abänderungen notwendig, weil der hellere reinblaue Farbton desselben durch Beimengungen noch mehr beeinträchtigt wird, als bei dem dunkleren Sodablau. Die Kästen bleiben von einem Aufbrühen zum anderen mindestens 4 Wochen stehen, wonach die ersten, sehr schmutzigen Brühen abgelassen werden und nur die folgenden in den Sammelkästen mit Gipswasser gefällt werden. Das Aufbrühen wird dann noch drei- bis viermal wiederholt; selbst dann ist die oberste Schicht des Satzes nicht rein genug für die Sorten bester Qualität. Beim ersten Reinigungsschlämmen erzielt man aus 100 kg Sulfat-Sodablau 8 kg verloren gehenden Schmutz, 7 kg brauchbaren Schlamm und oben abgehobenen Satz, 85 kg unteren Satz für beste Sorten. Die weitere Verarbeitung des letzteren durch zweites Naßmahlen und Schlämmen unterscheidet sich von dem ersten nur durch längere Dauer.

Das Ultramarin kann mitunter auf den Naßmühlen einen Zusatz von weißen Substanzen erhalten (Alabastergips, Leuzin genannt, Kaolin usw.), die als eine Verdünnung, nicht aber als eine Verfälschung bezeichnet werden können, wenn die Zusätze in mäßigen Grenzen gehalten werden.

10. Das grüne Ultramarin. Feinbrennen, Naßmahlen und Schlämmen des reinen Sulfatblaus.

Der ausgewaschene grüne Rohbrand des reinen Sulfatverfahrens wird, wenn nur grüne Sorten dargestellt werden sollen, dem Naßmahlen und Schlämmen unterworfen. Dagegen wird für blaue Sorten das fertig ausgeschlämmte Grün dem Feinbrennen unterworfen.

Behufs Darstellung von Grün wird der nach Farbe aussortierte Rohbrand dem Naßmahlen und Schlämmen so lange unterworfen, bis der grüne Satz einen rein weißen Zersetzungsrückstand liefert. Das fein Abgeschlämmte wird abgelassen oder durch vorsichtiges Feinbrennen auf Blau von geringer Güte verarbeitet. Der Satz wird im ganzen oder in zwei Schichten, für Hell und Dunkel getrennt, dem Trocknen unterworfen. Für Blaugrün und Gelbgrün wird der Rohbrand sortiert.

Für die Herstellung von Blau wird der getrocknete, mit Schwefel gemischte und gemahlene grüne Satz gleich dem Einstellen der Rohbrandfeuerung in dem oberen, dunkel glühenden Ofenabteil dem Feinbrennen unterworfen. Gegenüber dem Sulfat-Sodaverfahren unterscheidet sich das Feinbrennen hier darin, daß die Hitzegrade höher sein müssen und daß die Blaubildung träger verläuft. Die Farbe ist heller und der Farbton grünlicher, als bei den entsprechenden Sorten des Sulfat-Sodaverfahrens; hierin liegt auch der einzige Vorzug des Sulfatblaus, weil nur aus diesem die ganz hellen Sorten dargestellt werden können, welche aus dem Grunde sich besonderer Beliebtheit erfreuen, weil sie den reinblauen, etwas grünstichigen Farbton auch in der größten Verdünnung mit weißen Zusatzmitteln bewahren.

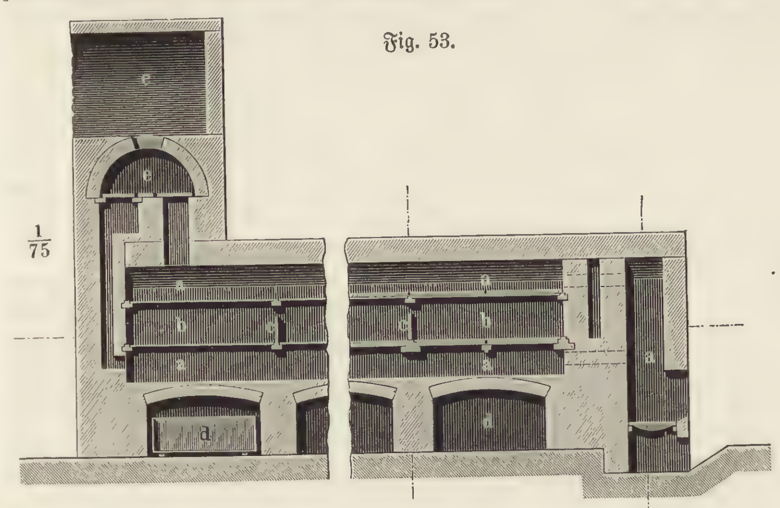
Aus allem Gesagten geht deutlich hervor, daß das Naßmahlen und Schlämmen viel Zeit und ausgedehnte Einrichtungen beansprucht; die gesamte Fabrikationsdauer beläuft sich auf mehrere Monate, während bei dem einfachsten Verfahren von der Herstellung der Rohstoffmischung bis zur Ablieferung des fertigen einfach geschlämmten Produktes nur wenige Wochen genügen.

11. Das Calcinieren der rohen Sodablausorten.

Es wurde bei der Besprechung des Rohbrennens im reinen Sodaverfahren angegeben, daß schon im Rohbrand ein vollendetes Blau entsteht, was jedoch nicht immer der Fall ist, indem die Blaubildung in einzelnen Tiegeln etwas zurückbleibt. Die Unterscheidung nach dem Farbton ist indes nicht möglich, da sich öfters erst nach dem Schlämmen erweist, daß das fertige Blau nicht so farbkräftig ist, wie das übrige. Dieses mangelhafte, noch etwas Ultramaringrün enthaltende Blau wird dem sog. Calcinieren unterworfen, welches nichts anderes ist, als Feinbrennen bei niedriger Hitze. Es gilt als Regel, daß das

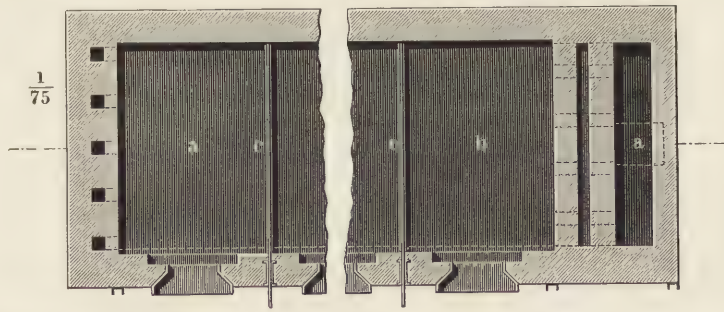
fein abgeschlämmte Sodablau des ersten Naßmahlens und Schlämmens immer, der Satz aber nur dann calciniert wird, wenn sich dies als nötig erweist. Das Calcinieren wird in einem langgestreckten Muffelofen vorgenommen, dessen Herd und oberes Gewölbe von außen geheizt werden. Die Feuerung liegt an

Fig. 53.



der einen Schmalseite des Ofens; der in sechs Abteilungen geschiedene Herd ist somit in der ersten Abteilung am heißesten. Der kontinuierliche Betrieb erfolgt in der Weise, daß jeweilig 120 kg trockenes, gemahlenes Blau in die erste Abteilung eingefüllt und unter zeitweiligem Umrühren auf 220° (in Blau

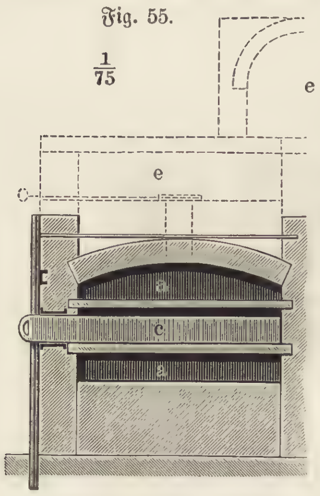
Fig. 54.

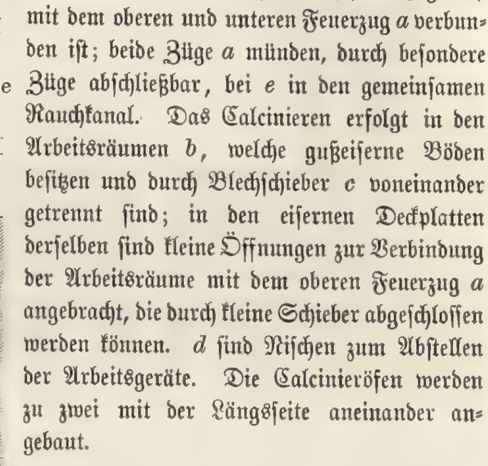


gemessen) gehalten werden. Nach 12 oder besser 24 Stunden wird der Inhalt der ersten Abteilung in die zweite geschoben, während die erstere mit frischem Material beschickt wird, nach wieder 12 oder 24 Stunden in die dritte Abteilung usw., bis die sechste erreicht ist, in welcher immerhin noch eine Temperatur von 130° herrscht. Das Blau wird bei diesem Prozeß anfangs dunkler

und trüber, erreicht dann aber seinen richtigen Farbton und Farbkraft. Nur durch Überschreiten der Hitze kann der Prozeß mißlingen; bei Entzündung des Schwefels ist eine teilweise Zerstörung des Blaus durch Verbrennen nicht zu verhüten. Ein Auswaschen nach dem Calcinieren ist nicht notwendig, weil hierbei nur wenig Natriumsulfat entsteht. In Fig. 53 bis 56 ist die Einrichtung des Calcinierofens wiedergegeben. *a* ist die Feuerkammer über dem Rost, die durch vier obere und vier untere Feuerkanäle (s. Querschnitt Fig. 56) mit dem oberen und unteren Feuerzug *a* verbunden ist; beide Züge *a* münden, durch besondere Züge abschließbar, bei *e* in den gemeinsamen Rauchkanal. Das Calcinieren erfolgt in den Arbeitsräumen *b*, welche gußeiserne Böden besitzen und durch Blechschieber *c* voneinander getrennt sind; in den eisernen Deckplatten derselben sind kleine Öffnungen zur Verbindung der Arbeitsräume mit dem oberen Feuerzug *a* angebracht, die durch kleine Schieber abgeschlossen werden können. *d* sind Nischen zum Abstellen der Arbeitsgeräte. Die Calcinieröfen werden zu zwei mit der Längsseite aneinander angebaut.

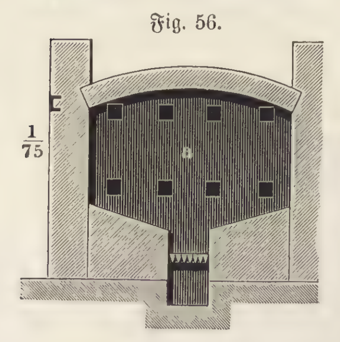
Fig. 55.





12. Herstellung gebrauchsfertiger Handelssorten.

Fig. 56.



Die aus der Schlämmerei und den Filterpressen kommenden Posten gelangen nach dem Trocknen einzeln in das Lager halbfertiger Sorten, welches eine größere Anzahl von Vorratskästen enthält, in welche die ungefähr gleichen neuen Posten den früher eingegangenen zugefügt werden. Vor der Ablieferung auf dieses Lager wird jeder einzelne geprüft und bestimmt, in welchen Kasten er gehört. Für die Herstellung der Handelssorten wird aus einem passenden Vorratskasten eine Durchschnittsprobe abgewogen und durch Versuche festgestellt, welche Zusätze aus anderen Kästen notwendig sind, um eine genaue Übereinstimmung mit der Typsorte zu erzielen. Darauf folgt die Zusammensetzung im großen, gewöhnlich in Posten von 1000 kg oder mehr; nach dem Mischen wird nochmals geprüft und nötigenfalls noch mit anderen Zusätzen gemischt, bis die Übereinstimmung erfolgt ist. Das fertige Gemisch kommt dann auf einen Mahl-

gang mit Siebvorrichtung, sog. Chasseur, wenn es aus Satzsorten besteht, oder auf einen Desintegrator, wenn es aus feinen Schlammsorten zusammengesetzt ist, weil diese letzteren die Steine der Mahlgänge verschmieren würden. Das Sieben erfolgt dann auf besonderen Siebmaschinen, am besten auf Centrifugalsichtmaschinen. Die Siebe sind mit den feinsten Nummern der Seidengaze (Nr. 12 bis 16) versehen. Die Arbeitsräume müssen mit Ventilier- und Entstäubungsvorrichtungen versehen sein. Ein Mahlgang mit Steinen von 1 m Durchmesser liefert in 24 Stunden 1200 bis 1500 kg Satzsorten, fertig gemahlen und durch Sieb Nr. 12 gesiebt, während eine Schleudermühle leicht 500 kg Schlammsorten in der Stunde ergibt; eine Sichtmaschine mit Sieb, Nr. 14, liefert in 24 Stunden 400 kg feiner Schlammsorten. Die fertigen Sorten werden sogleich verpackt oder gehen auf das Lager fertiger Verkaufssorten.

Etwas abweichend gestaltet sich die Fertigstellung einer wichtigen Spezialsorte, die in nassem Zustande als Teigblau in den Handel kommt und zur Herstellung von Glanzpapieren dient. Dieselbe wird aus dem oberen Satze vom besten Sodablau durch andauerndes zweites Naßmahlen und nochmaliges Abschlämmen des feinsten Teiles hergestellt. Das fein Abgeschlämmte geht, wie die übrigen Schlammsorten, zunächst durch die Filterpressen, auf denen es nochmals ausgewaschen werden kann, kommt dann auf die Teigknetmaschine und schließlich auf eine Farbreibmaschine.

Im Handel befindet sich eine große Anzahl von Sorten, was teils durch Vorurteile der Käufer, teils durch die bedeutende Zahl der Ultramarinfabriken seine Erklärung findet. Sehr verbreitet ist die irrige Meinung, daß dunkle Sorten besser, d. h. farbkräftiger seien, als helle. Die Beurteilung einer Ultramarinsorte kann nur durch sachgemäße Prüfung derselben gewonnen werden (s. weiter unten).

13. Die Herstellung von violettem und rotem Ultramarin.

Das Verfahren beruht auf der Tatsache, daß trockene Chlorwasserstoffsäure und Sauerstoff bei 150 bis 180° auf blaues Ultramarin in ähnlicher Weise einwirken, wie schweflige Säure und Sauerstoff auf grünes Ultramarin bei höherer Hitze. Die Reaktion geht in der Weise vor sich, daß dem Ultramarinblau Natrium unter Bildung von Kochsalz entzogen wird, wobei die Farbe von Blau über Violett nach Rot übergeht. Violettes Ultramarin ist keine selbständige chemische Verbindung, sondern nur ein inniges Gemisch von blauem und rotem Ultramarin. Das Ultramarinviolett wird aus praktischen Rücksichten nach dem Salmiakverfahren hergestellt und dann mittels Chlorwasserstoffsäure in Ultramarinrot übergeführt.

Das Ultramarinviolett wurde bereits 1859 von Leykauf in den Handel gebracht, geriet dann aber in Vergessenheit, bis es 1872 von Wunder

wieder aufgenommen wurde. Leykauf ließ feuchtes Chlorcalcium auf Ultramarinblau in den heißen Räumen oberhalb der Brennöfen reagieren; Wunder leitete über erhitztes Ultramarin Chlorgas, später Chlor, mit Wasserdampf gemischt. Eine fernere Methode wendet Salzsäure und Luft an. Ein einfacheres Verfahren wurde von Grünzweig (1876) ausgebildet, welches in Herdöfen von ähnlicher Einrichtung, wie die Calcinieröfen, vorgenommen wird. In die Abteilung von 170° werden 100 bis 120 kg einer mittleren Satzsorte von Sodablau, mit 5 Proz. Salmiak gemischt, eingefüllt und 24 Stunden unter Umrühren liegen gelassen, wobei unter starker Ammoniakentwickelung der Farbenumschlag in Violett stattfindet. Nach je 24 Stunden wird die Masse in eine zweite, bis 130° heiße Ofenabteilung geschoben und vier Tage nach dem Einfüllen entleert. Das Violett wird ausgewaschen, getrocknet und gemahlen. Aus 105 kg Blau werden 100 kg Violett erhalten. Das Ultramarinviolett, welches mit Chlor dargestellt wurde, ist gegen Ätzkalk unempfindlich, während dasjenige aus Blau und Salmiak durch längere Einwirkung von nassem, gelöschtem Kalk zerstört wird.

Das Ultramarinrot wurde zuerst von Wunder dargestellt, der ursprünglich salpetersaure Dämpfe bei 170 bis 200° über Ultramarinviolett leitete und keine guten Resultate erhielt, jedoch die Beobachtung machte, daß verspritzte Tropfen von Salpetersäure rote Spuren erzeugten. Er ging daher mit der Temperatur auf 135 bis 145° herunter und erhielt ein lebhaftes Rot. Später fand man, daß auch Salzsäure die Umwandlung von Violett in Rot bewirken kann. Behufs Darstellung von Ultramarinrot wird ein wagerecht liegender gußeiserner Zylinder mit einem Rührwerk aus Schmiedeeisen versehen und mit einem Blechmantel verschraubt, der zum Einleiten von Dampf von 4 bis 5 Atm. und Heizung des Zylinders auf 150° dient. Nachdem der letztere mit 40 kg Violett beschickt worden ist, leitet man in ziemlich raschem Strom trockenes Chlorwasserstoffgas aus 12 kg grobkörnigem Steinsalz und 12 kg Schwefelsäure von 66° Bé ein; nach etwa 9 Stunden ist die Rotbildung beendet; man wäscht es mit schwach alkalischem Wasser aus und läßt in dünner Schicht mehrere Tage an der Luft liegen, wobei es an Feuer gewinnt und blaustichig wird. Der Farbton ähnelt dem des verdünnten Karmins, steht aber in Reinheit und Feuer dem letzteren bedeutend nach. Auffallend ist es, daß bei der Rotbildung keine Schwefelwasserstoffentwickelung stattfindet und daß das Schmiedeeisen nicht angegriffen wird.

Nachstehend soll die Darstellung des Ultramarinvioletts und Ultramarinrots, wie sie in den D. R.-P. Nr. 1228 und 8327 von J. Zeltner (Nürnberger Ultramarinfabrik) beschrieben wird, näher angegeben werden. Der Erfinder wendet verschiedene Verfahren an. Nach dem ersten werden trockene Halogene, wie Chlor, über blaues oder grünes Ultramarin, das auf 300° erhitzt

wird, geleitet. Es entsteht zunächst ein grüner, dann ein düster rötlicher Körper; werden diese in Wasser, in kohlensaure oder ätzende Alkalien eingetragen und erwärmt, so geht das gebundene Chlor als Chlorwasserstoff bzw. als Chloralkali in Lösung, indem gleichzeitig die neue Ultramarinverbindung, das Ultramarinviolett, entsteht. In ganz analoger Weise gibt Schwefelsäureanhydrid, über und in auf etwa 150° C erwärmtes Ultramarin geleitet, einen Körper von rötlicher Farbe, welcher, in kohlensaure oder ätzende Alkalilaugen eingetragen, sich in lösliches schwefelsaures Alkali und violettes Ultramarin verwandelt. Nach einem zweiten Verfahren wird blaues oder grünes Ultramarin auf 160 bis 180° C erwärmt und in die Masse Chlor (oder andere Halogene) und Wasserdampf eingeleitet; es bildet sich direkt violettes Ultramarin- und Chlornatrium, welch letzteres durch Waschen entfernt wird. Auf 100 kg Ultramarin werden 34 kg Chlorgas angewendet.

Zur Ausführung des Verfahrens dienen Kästen, früher aus feuerfester Masse, jetzt aus Schmiedeeisen von 2 m Länge, 75 cm Breite und 55 cm Höhe, welche sich in gemauerten Öfen befinden. Das Ultramarin wird gesiebt, 1 cm hoch auf irdene Plättchen aufgetragen, welche mit 3 cm hohen Füßen versehen sind, mittels deren sie übereinandergestellt werden, bis der Kasten angefüllt ist. Jeder Kasten faßt 16 Reihen von je 14 aufeinander gestellten Plättchen, und es bleibt bloß so viel Zwischenraum zwischen denselben, daß man je zwei Bleirohre, eins am vorderen und eins am hinteren Ende des Kastens, bis auf den Boden führen kann, durch welche das Chlorgas eingeleitet wird. Jeder Kasten hat zwei Öffnungen von 30 cm Breite und 45 cm Länge, durch welche die Plättchen eingetragen werden. Diese Öffnungen werden mittels eiserner Deckel durch Schrauben geschlossen. In den Deckeln befindet sich je ein Loch zur Einführung der Thermometer und im hinteren Deckel eine 10 cm weite Öffnung, durch welche die abziehenden Gase durch Steinzeugrohre in den Schornstein geführt werden. Spätere Versuche ergaben ein ebenso günstiges Resultat bei Anwendung eines Apparates, bestehend in einer schmiedeeisernen Trommel, welche um eine horizontale, feststehende, im Innern der Trommel nach unten ausgeschnittene hohle Achse rotierte. Auf einer Seite wurde das Chlorgas mittels eines Bleirohres durch die hohle Achse eingeführt, ebenso ein Thermometer; auf der anderen Seite der hohlen Achse wurden die abziehenden Dämpfe durch ein Bleirohr in ein Steinzeugrohr und durch dieses in den Schornstein geführt. Auf der feststehenden Achse wurden im Innern der Trommel eiserne Schaber feststehend aufgeschraubt, um die sich an die Trommel hängende Farbe abzustreifen. Zwischen der feststehenden Achse und der rotierenden Trommel war die Dichtung mittels Stopfbüchsen hergestellt, die eine mit Talg getränkte Dichtung enthielten. Die Erwärmung geschah in einem eisernen Ofen. Ein Apparat ausschließlich für das zweite Verfahren besteht in Folgendem. Das

Chlorgas wird mit Wasserdampf gemischt. Dies geschah früher in gläsernen und in irdenen Gefäßen, jetzt geschieht es in ausgehöhlten dichten Sandsteinen mit Sandsteindeckel. Dieser Deckel ist auf den Stein mit Leinölkitt aufgedichtet. Durch den Deckel führen zwei Steinzeugrohre bis auf den Boden der Höhlung des Steines, das eine zur Einleitung von Chlorgas, das andere zur Einführung von Wasserdampf. Vom Deckel aus führen zwei Bleirohre die Mischung von Chlorgas und Dampf zu den oben erwähnten Bleirohren und durch diese in den Kasten. Sämtliche Rohre sind mit Leinölkitt eingekittet. Ein rechtwinklig gebogenes Glasrohr wird so in den Stein eingekittet, daß der eine Schenkel desselben horizontal zum inneren Boden des Steines führt, der andere Schenkel mit der Öffnung nach oben außen am Stein senkrecht steht; dieses Rohr dient zum Füllen des Steines mit Wasser und als Wasserstandszeiger. Die Höhlung des Steines faßt 10 Liter. Man bringt ungefähr 3 Liter Wasser in den Stein, so daß dieses etwa 7 cm hoch im Stein steht, dann leitet man so viel Dampf ein, daß das Wasser in mäßiges Kochen gerät, setzt dann den Chlorentwickelungsapparat in Gang, so daß das Chlorgas durch das kochende Wasser strömt und mit Wasserdampf gesättigt in den mit Ultramarin gefüllten, auf 160° C erhitzten Kasten tritt, worauf sofort die Violettbildung beginnt und nach zwei Stunden beendet ist.

Nach einem dritten Verfahren wird blaues oder grünes Ultramarin mit einer Salzmischung, z. B. mit Ammoniumnitrat und Chlorammonium, mit Natriumnitrat und Chlorammonium oder überhaupt mit einer beim Erhitzen Wasser und Halogene erzeugenden Salzmischung gemengt und erhitzt; es entsteht direkt violettes Ultramarin; die dabei entstehenden Salze werden durch Waschen entfernt. Der Erfinder ging zunächst von einer Mischung von Ammoniumnitrat und Chlorammonium aus, welche ungefähr nach der Gleichung:

$$2\,NH_4NO_3 + NH_4Cl = 5\,N + 6\,H_2O + Cl$$

reagieren. In Wirklichkeit gehen neben dieser Hauptreaktion noch Nebenreaktionen vor sich, so daß sich in der Ausführung das Verhältnis: 6 Tle. Ammoniumnitrat auf 5 Tle. Salmiak als das günstigste zeigte. Zu 100 Tln. Ultramarin werden 11 Tle. der genannten Salzmischung gemischt und gesiebt, die Mischung in irdene Tiegel von 4 Liter Inhalt gefüllt und bei langsamem Feuer auf die nötige Temperatur gebracht. Nach der Gleichung:

$$2\,NaNO_3 + 3\,NH_4Cl = 2\,NaCl + 5\,N + 6\,H_2O + 3\,Cl$$

gibt eine Mischung von Natronsalpeter und Salmiak mit Ultramarin auch Violett. Wegen Nebenreaktionen zeigte sich das Verhältnis: 6 Tle. Natronsalpeter auf 8 Tle. Salmiak am vorteilhaftesten und richtigsten. Zu 100 Tln. Ultramarin werden 14 Tle. dieser Salzmischung gemischt und gesiebt in Tiegel gefüllt und wie oben erhitzt. Statt Natriumnitrat läßt sich jedes andere Nitrat mit Salmiak in gleicher Weise verwenden.

Nach einem vierten Verfahren wird blaues oder grünes Ultramarin auf 160 bis 180° C erhitzt und der Einwirkung folgender Körper gleichzeitig ausgesetzt: a) einer Säure; b) eines Oxydationsmittels; c) des Wassers oder einer Mischung, die genannte drei Körper entwickelt; es resultiert auch durch dieses Verfahren eine mehr oder weniger vollständige Umwandlung des Ultramarins in Ultramarinviolett. Eine Lösung von Chlorcalcium oder Chlormagnesium, zu Ultramarin gebracht, locker in Tiegel gefüllt und erhitzt, ändert dessen Nüance in Blauviolett bis Violett; ebenso entsteht diese Farbe, wenn Salzsäuredämpfe, Wasserdämpfe und Luft auf erhitztes Ultramarin geleitet werden, ferner bildet sich das Violett, wenn Dämpfe von wässeriger Salpetersäure auf erhitztes Ultramarin gelangen. Auf 100 Tle. Ultramarin kommt 1 Tl. Chlorcalcium.

Behufs Darstellung von Ultramarinrot wird Ultramarin auf 130 bis 150° erhitzt und der Einwirkung von Dämpfen einer mehr oder weniger konzentrierten Salpetersäure ausgesetzt; stark konzentrierte Salpetersäure ergibt eine bis zu lichtem Rosa gehende Farbe, während verdünnte Salpetersäure ein tieferes und dunkleres Rot liefert.

Während die Anwendung anderer Säuren, als Salpetersäure, und zwar flüchtiger, wie nichtflüchtiger (z. B. auch Borsäure), zur Erzeugung von Ultramarinrot aus Violett, gewöhnlich unbestimmte Nüancen zwischen Violett und Rot ergibt, läßt sich aus Ultramarinviolett mittels Salzsäure direkt ein Rot von großer Lebhaftigkeit nach folgendem Verfahren erzeugen. Ein Kasten, aus feuerfesten Steinen gemauert, etwa 2 m lang, 0,75 m breit und 0,60 m hoch, dessen Boden aus 3 cm dicken Plättchen, die vier Seitenwände aus gestellten, 7 cm dicken Steinen oder Kacheln, und dessen Decke aus 7 cm dicken feuerfesten Platten von der Länge der äußeren Breite des Kastens besteht, befindet sich in einem gewölbten Ofen so eingemauert, daß sowohl seine ganze Bodenfläche, als auch seine Wände und seine Decke erhitzt werden kann. Dieser Kasten ist in seinen Fugen gut mit Lehm verstrichen, abgerieben und dann durch einen zweimaligen Anstrich mit Wasserglaslösung dicht gemacht. Auf dem Boden des Kastens befinden sich nebeneinander acht irdene Pfannen, die zusammen den Boden des Kastens bedecken und mit dünnen irdenen Plättchen zugedeckt sind. In jede dieser Pfannen mündet von der Oberfläche des Ofens ein irdenes Rohr zum Eingießen der Säure. Der Kasten wird mit dünnen irdenen Plättchen angefüllt, welche mit je drei 6 cm hohen Füßen auf den Pfannen und übereinander stehen und auf welche Ultramarinviolett 1 cm hoch aufgetragen ist. Jeder solcher Kasten faßt 30 kg Ultramarinviolett. Man läßt so lange Feuer unter den Kasten, bis das Violett auf nahe an 100° C erhitzt ist (95 bis 101° C); dann entfernt man das Feuer und gibt Salzsäure durch die Rohre in die Pfannen ein. Die darin entstehenden Säuredämpfe kommen mit dem

Violett in Berührung und entziehen demselben Natrium. Dabei erwärmt sich das Ultramarinviolett bis auf 130° C. Man wiederholt von Zeit zu Zeit den Zusatz von Salzsäure und nach einigen Stunden, wenn die Temperatur unter 130° C zu sinken beginnt, gibt man wieder mäßiges Feuer unter die Kästen, so daß man die Temperatur zwischen 125 bis 135° C erhält und gießt von Zeit zu Zeit wieder Salzsäure nach, sobald die vorher zugesetzte verdampft ist, was man mittels eines in die irdene Röhre zu steckenden Drahtes erkennt. Nach Verbrauch von 20 kg Salzsäure von 1,18 spez. Gewicht auf 30 kg Ultramarinviolett, und nach ungefähr 12 Stunden vom Beginn des Erhitzens an, ist das Violett in lebhaftes Rot übergeführt. Sollten einzelne Plättchen nicht lebhaft genug sein, so genügt eine zweite gleiche Behandlung mit schwächerer Säure und in kürzerer Zeit, um das Rot gleich schön zu machen.

14. Prüfung der Ultramarinsorten im Fabrikbetrieb und auf ihren technischen Wert.

Zwecks Herstellung einer bestimmten Handelssorte müssen im Fabrikbetrieb die Schlämmsätze auf ihren Farbton und ihre Farbkraft untersucht werden. An dem nachfolgenden Beispiel sollen die Veränderungen, welche

Fig. 57.

A. Sulfatblau Farbkr. = 1. — Farbkr. = 2. A.
B. Sulfatsodablau Farbkr. = 1,5. — Farbkr. = 3. B.
C. Sodablau Farbkr. = 2. — Farbkr. = 4. C.

das Rohblau durch das Naßmahlen und Schlämmen erfährt und die Verschiedenheiten in den einzelnen Herstellungsverfahren vorgeführt werden. Denkt man sich, daß aus einem gleich dicken Schlämmsatz von Sulfatblau A, Sulfatsodablau B und Sodablau C Probestücke, die von oben bis unten reichen, herausgeschnitten und nebeneinander gelegt werden, so erhält man Abstufungen, welche durch Fig. 57 veranschaulicht werden.

Der Farbton von A ist hell- und grünlichblau, von B mittel- und reinblau, von C dunkel- und rötlichblau; er geht bei A, B, C von unten nach oben hin gleichmäßig aus dunklerem Blau in ein helleres über, während sich zugleich auch der mehr rötliche Stich der unteren dunkleren Schichten nach Reinblau oder Grünlichblau in den oberen Schichten ändert. Die Feinheit nimmt von unten nach oben hin gleichmäßig zu; auf gleicher Höhe liegende Schichten von A, B, C sind von gleicher Feinheit. Mit der Feinheit zugleich steigt auch die Farbkraft, andererseits aber auch von A über B nach C hin, ungefähr dem Schwefelgehalt der drei Ultramarinarten entsprechend. Wenn die Farbkraft in den

untersten Schichten von A = 1, von B = 1,5 und von C = 2 angenommen wird, so beträgt sie oben ungefähr doppelt so viel, d. h. bei A = 2, bei B = 3, bei C = 4. Schiebt man die Proben in folgender Weise (Fig. 58) auseinander, so liegen jetzt unter demselben Querstrich Schichten von gleicher Farbtiefe (Dunkelheit) und von ganz oder fast gleichem Farbton. Die Feinheit und Farbkraft nehmen aber unter demselben Querstrich von A nach B und C zu, und zwar die Farbkraft in stärkerem Maße, als bei den Schichten von gleicher Feinheit nach Fig. 57. Wenn es sich bei der Herstellung von Handelssorten nur um gleiches Aussehen (Dunkelheit) handelt, so können solche von mittlerer Dunkelheit, die zwischen die Querstriche 4 bis 6 fallen, sowohl aus A als aus B oder C hergestellt werden, während die helleren zwischen 6 und 8 aus A und B, die dunkleren zwischen 2 und 4 aus B und C und endlich die hellsten zwischen 8 und 9 nur aus A und die dunkelsten zwischen 1 und 2 nur aus C entnommen werden können. Ferner besteht der Unterschied bei den drei Arten darin, daß Sorten, die aus derselben Schicht nach Fig. 57 herstammen, glänzender und feuriger erscheinen, als wenn hellere und dunklere Schichten für dieselbe Farbtiefe zusammengemischt werden würden. Angenommen, daß man bis zur äußersten Grenze gehen und z. B. bei B (Fig. 58) die Schicht zwischen 2 und 3 mit der zwischen 7 und 8 mischen wollte, so würde die Mischung zwar dieselbe Farbtiefe und Farbkraft, wie die Mittelschicht bei 5 haben, indes würde der Farbton so stumpf rötlich sein, daß eine solche Sorte im Vergleich zu der aus der Mittelschicht allein hergestellten als minderwertig erscheinen würde.

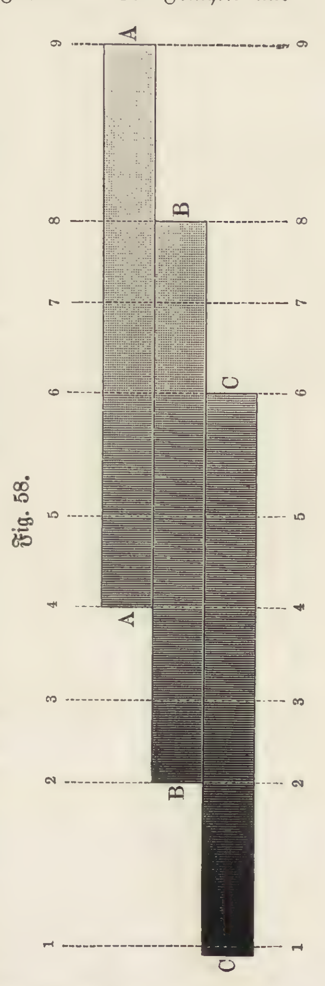


Fig. 58.

Der Farbton einer Ultramarinsorte kann nur durch Vergleich mit feststehenden Typen beurteilt werden. Hierbei kommt sowohl die Reinheit und das eigentümliche Feuer, wie auch die größere oder geringere Tiefe der Farbe (Dunkelheit) in Betracht. Zu dem Zweck der Prüfung legt man die Sorte (etwa 1 g) auf ein Blatt Papier und drückt sie mit einem polierten Spatel von Holz oder Metall fest und glatt an. Ferner wird eine in der Dunkelheit ähnliche Typsorte

gewählt, eine kleine Probe derselben lose auf die erstere gelegt und wieder angedrückt. War die Typsorte zufällig genau getroffen, so ist die aufgelegte Probe von der Unterlage nicht zu unterscheiden, im anderen Falle erscheint sie als ein hellerer oder dunklerer, grünlicher oder rötlicher, feuriger oder trüber Fleck. Es wird nun unter den Typen weiter gewählt, bis eine genaue Übereinstimmung erzielt ist; diese Prüfungsmethode ist außerordentlich scharf.

Nach J. Wunder können zur Prüfung des Farbtons auch die Absorptionsspektren verwendet werden, die man durch Anreiben der Probe mit durchsichtigem Firnis und Aufstreichen auf Glasplatten erzielen kann.

Die zweite, sehr wichtige Prüfung, weil sie mit der Farbkraft zusammenhängt, ist die auf Körperfeinheit des Ultramarins. Am einfachsten wird sie vorgenommen, wenn kleine Mengen (etwa 0,1 g) der zu untersuchenden bzw. zu vergleichenden Proben nebeneinander auf ein nicht zu glattes Papier gelegt und mit dem Finger unter gelindem Druck strichförmig ausgezogen werden; je größer die Körperfeinheit, desto länger der Strich. Die zweite, umständlichere, aber sicherere Methode ist die mittels der Schlämmprobe, welche in der im I. Teil dieses Werkes beschriebenen Weise ausgeführt wird. Nach einem dritten Vorschlag wägt man etwa 2 g Ultramarin ab, reibt sie mit warmem Wasser zu einem homogenen Teig an, verdünnt mit 300 ccm Wasser, gießt die Flüssigkeit in einen Glaszylinder und taucht, nachdem man sie mittels eines Glasstabes in wirbelnde Bewegung versetzt hat, einen 5 cm breiten und 40 cm langen Streifen weißen Druckcalico hinein, derart, daß das untere Ende bis auf den Boden reicht, während das obere Ende mittels einer Nadel so befestigt wird, daß der Streifen die Glaswände nicht berührt. Durch die Kapillarität steigen die feinsten Teilchen der Farbe in dem Kattunstreifen empor und färben ihn auf einer mehr oder weniger langen Strecke an.

Die im Handel vorkommenden Ultramarinsorten sind nur selten rein; meistens sind sie mit Weiß vermischt oder „gestreckt". Zum Strecken werden hauptsächlich Magnesia, Kreide, Kaolin, Gips usw. verwendet; feinere Handelssorten enthalten z. B. 100 kg Magnesia auf 25 kg Ultramarin, während bei geringerer Handelsware auf dieselbe Menge Blau bis 250 kg Kreide, Gips usw. entfallen. Ein Zusatz von Glycerin bezweckt, die Farbe mäßig feucht zu halten, und läßt sie dunkler erscheinen, selbst wenn sie das fünffache an Gips enthält. Zur Feststellung, ob die Ultraminsorte gestreckt ist oder nicht, reibt man eine kleine Probe mit dem Messer auf Papier und legt das zerriebene Muster auf das ursprüngliche, wobei es als ein schmutzig heller Fleck erscheint.

Das Strecken selbst wird in folgender Weise bewerkstelligt. Das durchgesiebte Gemisch wird mittels einer feinen Brause gleichmäßig mit Wasser angefeuchtet, bis es sich in der Hand zu Klumpen zusammenballt. Nach einigen Stunden wird das Gemisch durch ein mittelfeines Sieb durchgesiebt, mit feuchten

Tüchern bedeckt und einige Tage liegen gelassen, dann bei mäßiger Wärme sehr langsam getrocknet und durch eine Sichtmaschine getrieben.

Mit der Körperfeinheit eng zusammenhängend ist die Farbkraft, jedoch unter der Voraussetzung, daß es sich um Proben aus demselben Verfahren bzw. der gleichen chemischen Zusammensetzung handelt. Proben von verschiedener Herkunft können bei gleicher Körperfeinheit von sehr verschiedener Farbkraft sein. Behufs Bestimmung der Farbkraft werden gleiche Mengen, z. B. je 0,1 g der zu vergleichenden Sorten, abgewogen und mit einer viel größeren Menge, z. B. je 1 g, einer weißen Farbe in einer Reibschale unter mäßigem Druck innig gemischt; am besten eignet sich hierzu gebrannter, gemahlener Kaolin. Durch Vergleich der Farbtiefe der entstehenden Gemische läßt sich bei einiger Übung die farbkräftigste Sorte bestimmen. Zwecks quantitativer Bestimmung setzt man der farbstärkeren Mischung von einer neu abgewogenen Menge der weißen Farbe allmählich so viel hinzu, bis die beiden zu vergleichenden Mischungen vollkommen gleich werden. Die Farbkraft der beiden Sorten verhält sich dann, wie die im ganzen verbrauchten Mengen der weißen Farbe. Wird die für die Typprobe verbrauchte Menge = 100 gesetzt, so erhält man für die Farbkraft der untersuchten Probe eine Prozentzahl über bzw. unter 100, welcher der Verwendungswert der Probe gegenüber dem der Typsorte für alle Fälle entspricht, wo es sich um die Blaufärbung eines weißen Stoffes, z. B. um Bläuung von Papier- oder Gewebefaserstoff, handelt. Soll jedoch eine Fläche ganz mit Blau überdeckt werden, so bemißt sich der Verbrauch und somit der Verwendungswert nicht nach der Farbkraft, sondern lediglich nach der Körperfeinheit.

Man kann sich auch nach Büchner eines Farbmessers bedienen, der mit bestimmten Mengen von reinem Ultramarintyp und einer weißen Farbe ein für allemal hergestellt wird und eine Farbenskala darstellt, mit welcher eine in gleicher Weise hergestellte Mischung des zu prüfenden Ultramarins mit derselben Menge der weißen Farbe verglichen werden kann.

Bernheim verfährt titrimetrisch, indem er von den zu vergleichenden Proben 0,5 bis 10 g abwägt und verdünnte Schwefelsäure (2 Tle. Schwefelsäure auf 1000 Tle. Wasser) so lange hinzufließen läßt, bis die blaue Farbe in eine rein rötliche verwandelt wird und kein blauer Punkt mehr zu bemerken ist. Die verbrauchte Säuremenge zeigt die Farbstärke an. Dieselbe Methode zeigt auch zu gleicher Zeit die Widerstandsfähigkeit gegen die Säure an.

Bei der Papierfabrikation wird das Ultramarin der weißen Papiermasse im Holländer zugesetzt, entweder um blaues Papier hervorzubringen, oder namentlich um dem weißen Papiere nur einen bläulichen Ton zu geben. Hierbei kommt nun hauptsächlich das Verhalten des Ultramarins gegen Alaun in Betracht, dessen Einwirkung die kieselerdereicheren Sorten, wie mehrfach erwähnt, länger widerstehen, als die kieselsäureärmeren Ultramarine, so daß

erstere zur Papierfärbung stets weit besser geeignet sind. Sorten, welche in dieser Hinsicht geprüft werden sollen, vergleicht man ihrer Widerstandsfähigkeit nach dadurch, daß man gleiche Quantitäten davon je in ein Becherglas gibt, mit gleichen Mengen einer kalt gesättigten Alaunlösung übergießt und diese Gemische nach dem Aufrühren einige Stunden oder auch Tage nebeneinander stehen läßt. Nach Verlauf dieser Zeit, meistens aber schon früher, kann man deutlich bemerken, welche Sorte am meisten an Intensität verloren hat, also die geringere Widerstandsfähigkeit zeigt. Um sich hierbei nicht zu irren, ist jedoch auch das Korn oder die Feinheit des Ultramarins mit in Betracht zu ziehen, insofern nämlich auf ein grobkörniges Ultramarin die Alaunlösung wegen geringerer Anzahl Berührungsflächen langsamer einwirkt, als auf ein höchst feingemahlenes, auch wenn ersteres an und für sich leichter zersetzbar ist. Der Vergleich gelingt also sicherer, wenn beide Ultramarinsorten erst durch Zerreiben in ein gleich feines Pulver verwandelt sind.

Ob eine blaue Farbe Ultramarin ist oder enthält, verrät sich sogleich dadurch, daß sie mit verdünnter Salzsäure den Geruch nach Schwefelwasserstoff oder faulen Eiern entwickelt, was sonst bei keiner blauen Farbe der Fall ist. Selbst wenn man eine Probe Leinwand, Papier oder Zucker, die mit Ultramarin gebläut ist, in ein Glas bringt, hierin mit Wasser tränkt und Salzsäure darauf gießt, so färbt sich ein mit Bleizuckerlösung getränkter und dann in Ammoniak getauchter Papierstreifen, den man außerhalb der Flüssigkeit in das wohlbedeckte Glas hängt, durch Bildung von etwas Schwefelblei braun oder schwarz, und die blaue Färbung der Probe verschwindet dabei augenblicklich. Mit stärkerer Salzsäure verschwinden oder verändern sich auch die Anilinblaus, aber sie entwickeln kein Schwefelwasserstoffgas, und die Farben erscheinen bei hinreichendem Wasserzusatz in der Flüssigkeit aufs neue. Die aus Kobaltblau oder Pariserblau erhaltenen Farben aber verändern sich durch jenen Zusatz von Salzsäure gar nicht, oder doch erst nach sehr langer Einwirkung und in der Wärme beim Kochen damit.

Über die Verfälschung des Ultramaringrüns s. bei grünen Farben.

VIII. Grüne Farben.

A. Grüne Kupferoxydfarben.

1. Rohmaterialien für die Darstellung derselben.

Zur Fabrikation der grünen Kupferfarben dienen teils die schon S. 258 u. f. angeführten, zur Bereitung der blauen Kupferfarben verwendeten Rohmaterialien, namentlich Kupfervitriol, Salmiak, Weinstein, teils die nachstehenden Verbindungen.

a) Essigsaures Kupferoxyd. Grünspan.

Die Essigsäure und das Kupferoxyd vereinigen sich zu mehreren eigenen Salzen, von denen in dem Fache der Farbenfabrikation nur zwei Anwendung finden, deren eines gewissermaßen selbst unter die Farben gerechnet zu werden pflegt. Beide Verbindungen heißen im allgemeinen Grünspan, die eine davon roher, die andere destillierter Grünspan; es gibt außerdem noch eine Abart, der deutsche Grünspan.

Der rohe Grünspan ist ein Fabrikationsartikel aus dem südlichen Frankreich (Gegend von Montpellier) und kommt meistens von dort auf den Markt. Frisch ausgepreßte Weintrester, welche eine gewisse Menge Most enthalten, werden mit Kupferplatten lose zusammengeschichtet und zwar entweder in größeren Haufen oder in Töpfen. Im ersteren Falle darf die Temperatur nicht unterhalb 15° sinken und keinen beträchtlichen Schwankungen unterworfen sein, d. h. die Räume müssen eine gleichmäßige Wärme besitzen, um die dabei eintretende Essigbildung zu unterstützen. Die Haufen dürfen aus diesem Grunde nicht zu groß sein, einerseits um die Temperatur regulieren zu können, andererseits, um die Erhitzung über eine gewisse Grenze zu vermeiden, was nur einen Verlust der sich verflüchtigenden Essigsäure herbeiführen würde. Beim Aufbauen der Haufen werden Holzstücke hineingelegt und nach Vollendung derselben hinausgezogen, um Kanäle im Innern zu bilden und der Luft Zutritt zu gestatten. Unter der gleichzeitigen Einwirkung von Luft und Essigsäure wird das Kupfer oxydiert und gelöst und zwar, da es im Überschuß vorhanden ist, zu einer basischen Verbindung. In diesem Stadium des Prozesses steigt die Wärme im Innern der Haufen bis auf 35 bis 40°, was jedoch als die äußerste Grenze bezeichnet werden kann; normal ist die Wärme von 25 bis 30°, bei welcher der ganze Prozeß in 4 bis 5 Tagen beendet wird. Ausgepreßte und mit Wasser ausgezogene Trester eignen sich nicht zur Grünspanbereitung, weil sie eine sehr schwache Essigsäuregärung ergeben und schwarze Flecke von Schwefelkupfer (infolge der eintretenden Fäulnis der Trester) verursachen. Um zu erfahren, ob der Prozeß zu Ende ist, wird in den Haufen ein Streifen von Kupfer hineingelegt, der sich nach einigen Stunden mit einem gleichmäßigen Überzug von Grünspan bedecken muß; erscheint derselbe mit kleinen Tropfen bedeckt, so ist dies ein Zeichen, daß sich der Prozeß noch im Gange befindet. Am besten versieht man die Haufen mit Thermometern, welche zuerst eine Temperatursteigerung anzeigen und dann, wenn der Prozeß seinem Ende entgegengeht, immer mehr sinken; die Räume werden dann etwas stärker geheizt, um die chemische Einwirkung zu unterstützen. Nach der anderen Methode werden Trester und Kupferbleche in Töpfe schichtenweise eingelegt und in einem gleichmäßig warmen Raum, z. B. Keller, untergebracht; der Prozeß

verläuft hier schneller, als bei der ersten Methode, ist jedoch naturgemäß kostspieliger.

Die aus den Haufen oder Töpfen herausgenommenen Kupferplatten sind mit einer Kruste von feinen, nadelförmigen, lebhaft grünen Kristallen überzogen; man schüttelt die Platten, um die Traubenkämme und -kerne abfallen zu lassen, taucht sie dann in schwachen Essig und läßt einige Tage, auf die Kante gestellt, stehen. Das Eintauchen in Essig und Oxydieren an der Luft wird 6- bis 8mal wiederholt und hat den Zweck, das neutrale Salz in ein basisches überzuführen. Hierbei geht die rein grüne Farbe des Überzuges allmählich in blaugrüne über. Gewöhnlich erreicht man hierbei, daß die Dicke der Kruste etwa 5 cm wird; sie wird dann mit kupfernen Messern abgekratzt, mit Wasser eingeteigt und in Lederbeuteln in vierkantige Formen gepreßt, die dann an der Luft getrocknet werden.

Die einmal zur Grünspandarstellung benutzten Kupferplatten ergeben bei der zweiten Behandlung eine größere Ausbeute, als bei der ersten, weil sie der Säure eine größere Berührungsfläche darbieten; man sucht daher auch die frischen Platten durch Eintauchen in Essig dem Prozeß zugänglicher zu machen.

Der Grünspan erscheint in Form von hell blaugrünen Kristallen, die schuppige Form besitzen und ein hellblaues Pulver ergeben. Er kommt teils in Lederballen von runder oder viereckiger Form, teils in Kugeln vor; beide Sorten weichen nur wenig voneinander ab, doch ist der in Ledersäcken gewöhnlich reiner. Er ist sehr hart, schwer zu zerschlagen, wobei er stäubt; der Staub erregt eingeatmet Übelkeit und Erbrechen.

In dieser Handelsform bildet der Grünspan nicht etwa eine gleichartige und reine chemische Verbindung zwischen Essigsäure und Kupferoxyd; er besteht vielmehr aus mehreren einzelnen Verbindungen, einfach essigsaurem, halbessigsaurem, dritteleſſigsaurem Kupferoxyd, etwas essigsaurem Kupferoxydul, sogar eingemischtem metallischen Kupfer und Unreinigkeiten, so daß derselbe ungefähr 43 bis 44 Proz. Kupferoxyd, 27 bis 29 Proz. Essigsäure, 25 bis 28 Proz. Wasser und $1/2$ bis 2 Proz. Unreinigkeiten enthält. Die Abweichungen sind also im ganzen so gering, daß sie auf den Wert der Handelsware nur einen unbedeutenden Einfluß haben.

Wegen seiner Zusammensetzung aus mehreren verschiedenen essigsauren Salzen sind seine chemischen Verhältnisse verwickelter, als bei vielen anderen chemischen Verbindungen. Rührt man den Grünspan mit wenig Wasser an, so schwillt er bald zu einer blaugrünen weichen Masse auf, welche sich ohne sichtbare Veränderung zum Kochen erhitzen läßt. Schlägt man sie in dieser Form durch ein recht weites Haarsieb, so bleiben mechanische Unreinigkeiten, Traubenkämme, metallisches Kupfer, zurück. Mischt man mit mehr Wasser, so bildet sich eine Lösung von kristallisiertem Grünspan oder einfach essigsaurem

Salze und von zweidrittelessigsaurem Salze, während drittelessigsaures Salz in hellblauen Schuppen ungelöst bleibt. Bei noch mehr Wasserzusatz und namentlich bei Erwärmung zersetzen sich sämtliche essigsaure Verbindungen derart, daß einfach essigsaures Salz in Lösung geht, und eine schwarzbraune Verbindung von Kupferoxyd mit wenig Essigsäure, gemischt mit etwas drittelessigsaurem Kupferoxyd, das beim Abwässern und Kochen schließlich in derselben Weise zersetzt wird, ungelöst bleibt. Während also der Grünspan mit wenig Wasser seine eigene Farbe und Zusammensetzung behält, zersetzt er sich mit mehr Wasser teils in eine Lösung des kristallisierten Grünspans, teils in drittelessigsaures Salz, bis schließlich bei Zusatz von viel Wasser der ungelöste Teil ganz seine blaugrüne Farbe verliert und die braune, fast schwarze Farbe des Kupferoxyds annimmt. Wenn man daher Grünspan ohne tiefer gehende Veränderung seiner Zusammensetzung mit Wasser erwärmen will, so darf letzteres nur in kleinen Mengen, höchstens im vier- bis sechsfachen Betrage des Grünspans, angewendet werden, wenn nicht schon eine geringe Zersetzung eintreten soll.

Der Grünspan wird nur noch in einigen Ländern, namentlich in Rußland, als Malerfarbe in Öl verwendet. Zu diesem Behufe wird er zugleich mit Bleiweiß zusammengerieben, wodurch eine Zersetzung in kohlensaures Kupferoxyd und in basisch-essigsaures Bleioxyd bewirkt wird. Ersteres gibt dem noch unzersetzten Bleiweißanteile eine hellblaue Farbe, die aber nach dem Anstriche in Öl nach und nach in das angenehme Grün übergeht, welches die russischen grünen Dächer fast allgemein zeigen, und das mit dem Alter immer schöner wird. Dieser Anstrich bietet überhaupt ungemein viele Vorteile vor dem mit manchen anderen grünen Farben, von denen immer nur die Kupferfarben recht haltbar sind.

Der destillierte oder kristallisierte Grünspan wird gleichfalls in Frankreich, aber auch in manchen anderen Ländern im großen dargestellt, und seine Darstellung kann auf mehrfache Weise geschehen; immer ist aber dabei nötig, daß ein reiner und billiger Essig zu Gebote steht, wenn seine Darstellung mit einigem Vorteile verbunden sein soll.

Nach der ältesten Darstellungsweise verwendet man zu der Herstellung des kristallisierten den rohen Grünspan, welcher in destilliertem Essig aufgelöst wurde, der im Überschusse vorhanden sein muß. Die Arbeitsweise ist eine sehr einfache. Der feuchte rohe Grünspan wird in einem Kessel mit starkem Essig übergossen, vorzugsweise gutem Holzessig, indem die empyreumatischen Bestandteile desselben ohne Einfluß auf die Güte der Farbe sind. Man erhitzt nahe bis zur Siedehitze, ohne daß jedoch ein wirkliches Kochen eintritt, während man gleichzeitig kräftig umrührt. Die entstehende dunkelgrüne Lösung wird abgezogen und in flachen kupfernen Pfannen rasch eingedampft; die Flüssigkeit

darf keine freie Säure enthalten, weil sonst die Gefäße angegriffen werden würden. Wenn die Flüssigkeit eine Kristallhaut anzusetzen beginnt, wird sie in Kristallisiergefäße abgezogen, die aus glasiertem Ton angefertigt sind und in denen Holzstäbe hängen, an welche die Kristalle anschießen. Behufs Erzielung schöner Kristalle müssen die Räume auf gleichmäßiger Temperatur erhalten werden. Nach etwa 14 Tagen haben sich an den Holzstäben Gruppen von Kristallen angesetzt, von denen jede 2 bis 3 kg wiegt. Die Mutterlauge wird für die nächste Behandlung aufbewahrt.

Eine andere Methode zur Darstellung des kristallisierten Grünspans ist die vermittelst der doppelten Umsetzung, indem man eine Lösung von einfach essigsaurem Kupferoxyd herstellt und zwar durch Zersetzung von schwefelsaurem Kupferoxyd mit essigsaurem Bleioxyd oder essigsaurem Baryt oder essigsaurem Kalk. Man kann sie auch aus anderen Kupfersalzen erhalten, aber da letztere nicht so wohlfeil sind als Kupfervitriol, so ist man bei obigen Zersetzungen, als den einfachsten, stehen geblieben. Die essigsauren Salze sowohl als der Kupfervitriol brauchen nicht einmal erst kristallisiert zu werden, man kann mit Vorteil die unmittelbar erhaltenen reinen und konzentrierten Lösungen dieser Verbindungen dazu benutzen. Man mag nun essigsaures Bleioxyd oder Baryt anwenden, so ist das Verfahren dasselbe, nur ist der beim Zusammenbringen der beiden Lösungen entstehende Niederschlag in beiden Fällen verschieden; bei Anwendung von schwefelsaurem Kupferoxyd und essigsaurem Bleioxyd entsteht ein Niederschlag von schwefelsaurem Bleioxyd, bei der von essigsaurem Baryt entsteht statt jenes schwefelsaurer Baryt.

Um die Zersetzung zu bewerkstelligen, erwärmt man die Lösung des essigsauren Salzes etwas, bringt dieselbe in ein höheres Absatzgefäß und gießt nun unter Umrühren von der Kupfervitriollösung eimerweise hinzu; es entsteht sogleich ein weißer Niederschlag, welcher sich bald absetzt. Man gießt so lange von der Kupfervitriollösung hinzu, als bei neuem Zusatz noch ein weiterer Niederschlag erfolgt; gegen Ende muß das Zugießen mit Vorsicht geschehen. Ist etwa zuviel davon hinzugebracht, so entsteht weiter kein Niederschlag, wohl aber durch neu hinzugesetzte Lösung des essigsauren Salzes, welche nun in solcher Menge zugefügt werden muß, daß von keinem der beiden Salze ein Überschuß vorhanden ist. Um deutlich zu erkennen, ob die eine oder andere Flüssigkeit noch einen oder keinen Niederschlag mehr hervorbringt, filtriert man eine kleine Probe durch Löschpapier in ein Spitzglas, und tröpfelt in die helle Flüssigkeit einige Tropfen der Lösung, von der man vermutet, daß sie noch einen Niederschlag hervorbringt. Entsteht nun eine geringe Trübung, so ist dies ein Beweis, daß nur noch sehr wenig von derjenigen Lösung in der Hauptmasse fehlt, welche die Trübung verursacht hatte.

Wenn die Fällung auf die erwähnte Weise geschehen ist, so läßt man die entstandenen schweren Niederschläge durch ruhiges Stehen absetzen, bis die grün gefärbte Flüssigkeit vollkommen hell und klar erscheint. Diese zieht man dann durch Krane, Zapfen oder Heber von dem Bodensatze rein ab und bringt sie in kupferne Pfannen, worin man sie bei geringer Wärme, etwa 60 bis 80°, abdunstet. Sobald die Flüssigkeit, wenn man eine Tasse voll ausschöpft, deutliche Kristalle absetzt, läßt man das Feuer ausgehen, und hängt Schnüre an Stangen hinein. An diesen, ebenso wie an den Wänden der Kupferpfanne, setzen sich dann die Kristalle des einfach-essigsauren Kupferoxyds ab.

In den Farbenfabriken, wo man den Grünspan selbst verwendet, benutzt man gleich dessen Lösungen, ohne vorher das Salz in Kristallen darzustellen. In diesen Fällen ist bei der Anwendung nur die Frage, wie viel die Flüssigkeit z. B. in 100 Gewichtsteilen an kristallisiertem essigsaurem Kupferoxyd gelöst enthält. Um dies zu erfahren, gibt es ganz genaue chemische Wege, aber hinreichend genau und mit weniger Umständen kann man den Gehalt auf folgende Weise ermitteln. Man bereitet sich im kleinen Maßstabe eine Vergleichsflüssigkeit, indem man ein bestimmtes Gewicht kristallisierten einfach-essigsauren Kupferoxyds in Wasser auflöst und die Lösung noch mit so viel Wasser verdünnt, bis sie bei ein und derselben Temperatur genau die gleichen Bauméschen Aräometergrade zeigt, wie die zu bestimmende Flüssigkeit. Da den gleichen Aräometergraden ein gleicher Gehalt beider Flüssigkeiten entspricht, so ergibt sich nun aus dem bekannten Gehalte der Vergleichsflüssigkeit an essigsaurem Kupferoxyd unmittelbar der ihm gleiche Gehalt der zu bestimmenden Lösung an demselben Salze.

Da nicht alle Farbenfabriken sich die essigsauren Salze darstellen, und es vorkommen könnte, daß die eine oder andere derselben Bleizucker oder essigsauren Baryt und Kupfervitriol in fester Form anwendet, um die oben beschriebene Zersetzung zu bewerkstelligen, so ist in diesem Falle nur die Lösung von 125 Gewichtsteilen Kupfervitriol mit einer Lösung von 190 Gewichtsteilen Bleizucker, oder von 154½ Gewichtsteilen essigsaurem Baryt in Kristallen zu vermischen, die Flüssigkeit wie oben vom Niederschlage zu trennen, und man hat nun in der Lösung 100 Gewichtsteile kristallisierten Grünspan. Bei diesen Zersetzungen reißt jedoch der Baryt- oder Bleiniederschlag etwas Kupfer mit nieder; beide werden dadurch grünlich gefärbt, und es findet ein kleiner Verlust an Kupfer oder Grünspan statt. Durch öfteres Auswaschen mit Wasser gewinnt man aus den Niederschlägen noch anhängende Grünspanlösung, die man beim Auflösen der essigsauren Salze statt Wasser verwenden kann.

Bei der Umsetzung von Kupfervitriol mit essigsaurem Kalk entsteht das essigsaure Kupfer neben dem schwerlöslichen Calciumsulfat oder Gips. Da der letztere in Wasser etwas löslich ist, so scheidet sich beim Abdampfen der Flüssig-

keit zuerst ein Doppelsalz von Kupferacetat-Kalkacetat aus, welches ebenfalls als Farbe verwendet werden kann. Um die Entstehung dieses Niederschlages zu verhindern, wird eine schwach angesäuerte Lösung von essigsaurem Kalk mit Kupfervitriol zusammengebracht, bis eine Probe auf Zusatz einer weiteren Menge von Kupfervitriol keine Fällung mehr erzeugt. Zum Zweck der Ausscheidung des darin enthaltenen Gipses wird die abfiltrierte Flüssigkeit mehrere Stunden gekocht, wobei neben Gips sich ebenfalls das im Kupfervitriol etwa vorfindende Eisen ausscheidet.

Sehr einfach und sicher ist die Darstellungsweise aus Kupfercarbonat und Essigsäure. Man füllt einen hölzernen, mit Kupferblech ausgelegten Bottich mit Essigsäure von 7 bis 8° Bé zur Hälfte und trägt so lange kohlensaures Kupfer ein, bis der Sättigungsgrad der Säure erreicht ist. Die neutral reagierende Flüssigkeit wird in kupferner, geschlossener Pfanne abgedampft, wobei darauf gesehen werden muß, daß sie stets säuerlich reagiert, was durch Zusatz von etwas Essigsäure erreicht wird.

Auch wenn man 29 Tle. reinen Kalk in Wasser ablöscht und mit Essig auflöst, die Lösung eindampft, mit einer Lösung von 125 Tln. Kupfervitriol mischt, so entsteht ein Niederschlag von schwefelsaurem Kalk und eine Lösung von Grünspan, welche leicht von dem Niederschlage durch Absetzen und Filtrieren zu trennen ist. Die Lösung enthält nebenbei, wie erwähnt, etwas Gips, welcher sich beim Verdunsten zum Teil absetzt, aber sie kann doch benutzt werden, weniger schöne Farben aus Grünspan herzustellen. Die so erhaltenen Farben werden nur aus dem Grunde etwas geringer, weil sich denselben etwas Gips beimischt, der sich bei der Konzentration der Flüssigkeit und bei Verflüchtigung von Essigsäure daraus absetzt.

Im Falle man essigsaures Natron in Lösung oder in Kristallen ebenso leicht erhalten kann wie Bleizucker oder Bleizuckerlösung, was gegenwärtig leicht der Fall ist, so hat man noch ein anderes kurzes und bequemes Mittel, sich eine konzentrierte Grünspanlösung herzustellen, welche in den meisten Fällen recht gut zu verwenden ist. Die Lösung, welche man erhält, wenn man 144 Tle. kristallisierter Soda mit Essig sättigt, wird, falls sie trübe und gefärbt ist, erst mittels Filtration durch Knochenkohle entfärbt und hierauf bis zu einem gewissen Grade abgedampft, wenn der angewendete Essig sehr wasserhaltig war. In der so vorbereiteten Lösung werden dann 125 Gewichtsteile Kupfervitriol gelöst, und man hat nun eine helle Lösung von 100 Gewichtsteilen kristallisiertem Grünspan, in der aber auch zugleich Glaubersalz enthalten ist, welches jedoch bei Anwendung der Lösung zu gewissen Farben nicht nachteilig wirkt.

Der deutsche Grünspan ist von dem gewöhnlichen nicht wesentlich verschieden. Er besteht aus zweidrittel essigsaurem nebst drittel essigsaurem Kupfer

und wird mittels Essig in ähnlicher Weise dargestellt, wie der rohe Grünspan aus Kupferblechen und Weintrestern. Die Darstellung ist namentlich an solchen Orten rationell, wo Essig sehr billig zu haben ist. In Schweden, wo der Holzessig in bedeutenden Mengen hergestellt wird und auch Kupfer niedrig im Preise steht, bereitet man Grünspan in der Weise, daß man Kupferplatten mit Flanellstücken, die mit Essig getränkt sind, zusammenschichtet und durch öfteres Umlegen der Platten und erneutes Tränken der Flanellstücke mit Essig die Grünspanbildung hervorruft. Die Platten werden dann auseinandergenommen und unter oftmaligem Befeuchten der Einwirkung der Luft ausgesetzt.

Der kristallisierte Grünspan löst sich in 400 Gewichtsteilen Wasser. Wird die Lösung einige Zeit gekocht, so wird sie trübe und setzt ein basisches Salz ab, weil sich Essigsäure verflüchtigt. In den meisten Fällen sucht man dies zu vermeiden, indem man die Lösung nicht bei Siedhitze bereitet, und sie nicht ganz bis zum Kochen erhitzt.

Als Malerfarbe wird derselbe, wie bereits angegeben, fast nur in Rußland gebraucht. Er bildet dunkelgrüne, undurchsichtige, säulenförmige Kristalle und besteht in 100 Tln. aus 51 Tln. Essigsäure ($C_2H_4O_2$), 40 Tln. Kupferoxyd, 9 Tln. Wasser; seine Formel ist daher $Cu(C_2H_3O_2)_2 + H_2O$.

Die basischen im französischen Grünspan neben dem obigen neutralen Salze noch vorkommenden Verbindungen sind folgende:

1) $2\,Cu(OH)_2, Cu(C_2H_3O_2)_2$ oder drittelsaures Salz.

Es ist ein hellgrünes, in Wasser unlösliches Pulver, welches nach vorstehender Formel etwa 66 Tle. Kupferoxyd, 28 Tle. Essigsäure und 6 Tle. Wasser in 100 Tln. enthält, jedoch im Wassergehalte nicht konstant ist.

2) $Cu(OH)_2, Cu(C_2H_3O_2)_2$ oder halbsaures Salz.

Es bildet ein blaues Pulver oder blaue Nadeln, aus welchen überhaupt der größte Teil des blauen französischen Grünspans zusammengesetzt ist. Digeriert man das halbsaure Salz mit Wasser, so zerfällt es größtenteils in eine Lösung des kristallisierten Grünspans und des folgenden Salzes 3, während die Verbindung 1 zurückbleibt. Mit mehr Wasser zersetzt sich auch diese sowie das nachstehend aufgeführte Salz 3 unter weiterer Bildung von kristallisiertem Grünspan und eines leberbraunen flockigen Niederschlages, der nur noch sehr wenig Essigsäure enthält und fast ganz aus Kupferoxyd besteht. Das halbsaure Salz enthält in 100 Tln. 43,25 Tle. Kupferoxyd, 27,57 Tle. Essigsäure und 29,18 Tle. Wasser.

3) $Cu(OH)_2, 2\,Cu(C_2H_3O_2)_2$ oder zweidrittel essigsaures Salz.

Aus der Lösung des blauen französischen Grünspans in nicht zu viel kaltem Wasser setzt sich bei ihrem freiwilligen Verdunsten diese Verbindung nach und nach in feinen Schuppen oder als Pulver von bläulicher Farbe ab, welches

in 100 Tln. 43,48 Tle. Kupferoxyd, 36,96 Tle. Essigsäure und 19,56 Tle. Wasser enthält. Wird es in viel Wasser stehen gelassen, so zersetzt es sich in der vorhin angeführten Weise, noch schneller beim Erwärmen der Lösung.

Hieraus ergibt sich im Speziellen, was schon S. 375 kurz angedeutet ist, daß man den französischen Grünspan behufs Auflösung derjenigen Kupfersalze, die überhaupt in Wasser löslich sind, nur mit wenig Wasser von niedriger Temperatur in Berührung bringen darf, um die oben erörterten Zersetzungen zu vermeiden.

Will man den gewöhnlichen Grünspan in Kugeln oder Lederballen verarbeiten, so muß man ihn, nach Entfernuug der Umkleidung bei letzterem, jedenfalls in kleine Stücke zerschlagen, in welchen er sich dann leichter aufweicht oder aber weiter pulverisieren läßt. Bei diesem Zerschlagen oder Pulverisieren pflegt derselbe, wenn er gut trocken ist, Staub zu verbreiten, der durch Einatmen in Mund und Nase gerät. Die Folge davon ist schnell eintretende, die Nerven sehr angreifende Übelkeit, welche so empfindlich wird, daß man sich im größten Krankheitszustande befindet. Ein derartiges Unwohlsein hört fast augenblicklich auf, wenn man einen Eßlöffel voll Zuckersirup oder Melasse verschluckt. Die genannten Mittel sind daher als probate und augenblicklich wirkende Antidote gegen Grünspanvergiftung zu bezeichnen.

Man unterscheidet der Farbe nach blauen und grünen Grünspan, und diese Abweichungen der Nüance scheinen namentlich durch das wechselnde Quantitätsverhältnis der oben angegebenen, verschieden zusammengesetzten und ungleich gefärbten Kupferverbindungen, welche insgesamt den Grünspan bilden, bedingt zu werden.

Sowohl der blaue als der grüne Grünspan wird mit Öl angerieben als Malerfarbe benutzt, und namentlich dazu mit geriebenem Bleiweiß vermischt, oder gleich von vornherein damit zusammengerieben. Die Anstriche haben erst eine bläulichgrüne helle Farbe, welche aber nach und nach in reines Grün übergeht, wie solches an den damit angestrichenen Dächern der russischen Kirchendächer zu sehen ist, wo dieser Anstrich eine große Haltbarkeit zeigt.

b) Essig, Essigsäure. Essigsaures Natron. Essigsaurer Kalk.

Hinsichtlich des Essigs, der bei der Darstellung der grünen Kupferfarben angewendet wird, gilt alles dasjenige, was S. 170 bei der Darstellung des Bleizuckers oder der Bleioxydlösungen für Chromgelbe angeführt ist.

Das essigsaure Natron zu technischen Zwecken wird fast ausschließlich von Holzessigfabriken in den Handel gebracht. Es sind weiße Kristalle, welche etwas an der Luft verwittern, bei mäßiger Wärme mehr und bei 100° unter gleichzeitiger Schmelzung ihr Kristallwasser ganz verlieren. Sie lösen sich leicht in kaltem, noch leichter in kochendem Wasser. Ihre Auflösung muß dann

wasserhell und ungefärbt sein. Die Kristalle sind $NaC_2H_3O_2 + 3H_2O$ und enthalten in 100 Tln. 22,91 Tle. Natron, 37,44 Tle. Essigsäure ($C_2H_4O_2$) und 39,65 Tle. Wasser.

Essigsaurer Kalk gelangt nicht in einer zur direkten Anwendung für Farbenzwecke geeigneten Beschaffenheit in den Handel, sondern nur als ein unreines, empyreumatisches Rohprodukt, als sog. Holzkalk, zur Bereitung von Holzessigsäure und essigsaurer Salze. Der Holzkalk ließe sich nur indirekt bei der Farbenfabrikation auf die Weise verwenden, daß man daraus entweder durch Destillation mit Salzsäure die Essigsäure behufs deren Benutzung abschiede, oder daß man sich aus dem Holzkalke durch Zersetzung mit kohlensaurem Natron essigsaures Natron bereitete. Letzteres müßte vor seiner Verwendung erst gereinigt werden durch Eindampfen und Kristallisierenlassen der bei jener Zersetzung erhaltenen unreinen Lösung, darauf folgendes Schmelzen der Kristalle, Wiederauflösen derselben, Filtrieren der Lösung nötigenfalls durch Knochenkohle, abermaliges Eindampfen und Kristallisieren. Aber alle diese Arbeiten werden zweckmäßiger in den Holzessigfabriken selbst ausgeführt, und von diesen tatsächlich die reineren Produkte, Holzessigsäure und essigsaures Natron, zu einem verhältnismäßig so geringen Preise in den Handel gebracht, daß die eigene Bereitung vergleichsweise keinen Nutzen gewährt. Die Verarbeitung des Holzkalkes in einer Farbenfabrik wird sich daher nicht lohnen.

Die bei der Farbendarstellung erforderlichen Lösungen von essigsaurem Kalk bereitet man daher selbst aus reinem Essig und Kalkhydrat, wie bei Verwendung solcher Lösungen unten noch speziell angegeben ist. Hinsichtlich des nötigen Essigs möchte es immerhin von Vorteil sein, sich denselben auf dem Wege der Schnellessigfabrikation selbst zu beschaffen, und wenn neben den Farben, welche mit Hilfe essigsaurer Salze dargestellt werden, zugleich Bleiweiß fabriziert wird, wobei ohnedies größere Quantitäten von Essig erfordert werden, so geschieht solches auch regelmäßig.

c) Arsenige Säure, As_2O_3. Arsenik. Weißer Arsenik.

Die arsenige Säure gelangt von schlesischen und sächsischen Arsenhütten in zweierlei Gestalt in den Handel, nämlich entweder in glasigen, mehr oder weniger durchsichtigen, auch teilweise undurchsichtigen, weißen, porzellanartigen Stücken, oder aber in Form eines weißen Pulvers, welches durch Mahlen jener Stücke gewonnen wird. Die sächsischen und schlesischen Hüttenwerke liefern den weißen Arsenik in beiden Formen zu ungemein billigen Preisen und zwar in Originalfässern von 1, 2, 5 Zentnern à 50 Kilo. Die Farbenfabrikanten ziehen immer die Anwendung des pulverisierten Arseniks vor, weil sie dann des Pulverisierens überhoben sind, welches jedenfalls seiner Anwendung vorausgehen muß, weil der Arsenik in Form von Stücken zu schwer löslich ist.

Vor allem ist hier zu bemerken, daß die arsenige Säure in jeder Form und in allen ihren löslichen oder leicht zersetzbaren, wenn auch in Wasser unlöslichen Verbindungen ein gefährliches Gift ist. Man hat sich daher sowohl vor dem Staube der arsenigen Säure selbst, wie auch vor dem ihrer Verbindungen und vor ihren Lösungen sorgfältig zu hüten und zu berücksichtigen, daß die Arsenverbindungen sowohl innerlich durch Verschlucken ihres Staubes, wie äußerlich durch die Berührung derselben mit der Haut giftige Wirkungen und Entzündungen verursachen, ja selbst infolge davon den Tod herbeiführen können.

Der weiße Arsenik ist in Wasser sehr schwer und in geringer Menge löslich; heißes oder siedendes Wasser löst jedoch davon weit mehr auf, als kaltes Wasser. Konzentrierte Lösungen der arsenigen Säure in Wasser werden bei der Fabrikation der grünen Kupferfarben häufig erfordert. Man erhält sie auf die Art, daß man den gemahlenen Arsenik mit dem zwanzig- und mehrfachen Gewichte von Wasser in kupferne Kessel bringt und so lange kocht, bis nur noch 12 bis 14 Tle. Wasser auf 1 Tl. Arsenik vorhanden sind, also das überschüssige Wasser verdampft ist. Hat sich dann noch nicht aller Arsenik gelöst, so setzt man wieder Wasser zu und kocht weiter, bis aller Arsenik in 12 bis 14 Tln. Wasser gelöst ist. Die Quantität Wasser im Kessel wird durch ein Zeichen an demselben bemessen.

Solche Auflösungen, welche halbtägiges und längeres Kochen erfordern, bewerkstelligt man zur Sicherung gegen die Einwirkung schädlicher Dämpfe unter einem gut ziehenden, den Kessel umgebenden Mantel, oder unter einem offenen Dache, wo die Dämpfe abziehen können. Die wässerige Lösung des Arseniks ist zwar nicht flüchtig, es werden jedoch Blasen derselben mit den Dämpfen fortgerissen und verbreiten sich mit den letzteren im feinverteilten Zustande in der umgebenden Luft. Andererseits trocknet immer etwas arsenige Säure an dem Kesselrande fest, wird durch die Erhitzung des letzteren zum Teil verflüchtigt und vergiftet mithin gewissermaßen den Raum, in welchem sich die Kochanstalt befindet. Beim Erkalten der so erhaltenen, bei Siedehitze gesättigten wässerigen Lösung der arsenigen Säure scheidet sich die letztere größtenteils wieder aus in Form eines weißen kristallinischen Pulvers. Die konzentrierten Lösungen des Arseniks lassen sich daher nur in heißem oder kochendem Zustande erhalten und werden demnach immer erst unmittelbar vor ihrer Anwendung bereitet.

d) Arsenigsaures Kali und Natron, K_2HAsO_3 und Na_2HAsO_3.

Diese Verbindungen werden in manchen Fällen statt der arsenigen Säure mit Vorteil angewendet, und brauchen dann weder chemisch rein, noch gerade so zusammengesetzt zu sein, wie die Formeln angeben. Man benutzt sie ge-

wöhnlich, um aus einem Kupferoxydsalze, welches durch die arsenige Säure allein nicht zersetzt würde, arsenigsaures Kupferoxyd zu fällen, wobei dann so viel Kali oder Natron anzuwenden ist, daß die Säure des Kupferoxydsalzes dadurch nach Verhältnis der Äquivalentgewichte neutralisiert wird, während die Menge des in jenen Alkalien gelösten Arseniks je nach besonderen Zwecken wechselnd bemessen wird. Die genannten arsenigsauren Alkalien werden lediglich in Form wässeriger Lösungen angewendet, welche man selbst bereitet, indem man den feingepulverten weißen Arsenik mit einer Auflösung von kohlensaurem Kali (raffinierter Pottasche) oder kohlensaurem Natron (Soda) kocht. Hierbei löst sich der Arsenik unter Aufschäumen der Flüssigkeit infolge entweichender Kohlensäure weit schneller und in weit größerer Menge, als in bloßem Wasser.

e) Arsenigsaurer Kalk.

Diese Verbindung wird zu gleichem Zwecke wie die vorhergehende unter d) hergestellt. Man bereitet dieselbe, indem man erst den Arsenik für sich in kochendem Wasser auflöst, dann auf 100 Tle. Arsenik 30 Tle. gebrannten Kalk nach vorgängiger Löschung als dünnen Brei oder Kalkmilch einrührt. Auch kann man statt des Kalkhydrats Kreide oder gemahlenen Kalkspat anwenden, von denen nach und nach so viel jener Lösung von arseniger Säure hinzugefügt wird, bis nach beendigtem, jedesmaligem Aufbrausen ein fernerer Zusatz kein Aufbrausen mehr bewirkt. Es entsteht hierbei keine Auflösung, wie bei der vorhin angegebenen Bereitung der arsenigsauren Alkalien, sondern eine als weißes Pulver in Wasser verteilte feste Verbindung von arsenigsaurem Kalk, die man in dieser Form anwendet. Sie zersetzt ebenfalls die Kupfersalze unter Bildung von arsenigsaurem Kupferoxyd und einem Kalksalze, das die Säure des Kupfersalzes enthält. Bei schwefelsaurem Kupferoxyd ist dieses Kalksalz schwefelsaurer Kalk oder Gips, der dann dem größten Teile nach mit niederfällt, weil er sehr wenig in Wasser löslich ist.

2. Darstellung der grünen Kupferoxydfarben.

1. Berggrün, künstliches.

Unter den grünen Farben ist das Berggrün, wie es in der Natur vorkommt, die älteste grüne Farbe, welche aber auch künstlich nachgemacht ist. Das künstliche Berggrün bildet jedoch ein Präparat, welches mit dem natürlichen nicht viel mehr gemein hat, als die Pulverform, die Farbe und den Kupfergehalt. Schon seit längerer Zeit hat man es unter den Farben nicht mehr gesucht, weil inzwischen andere grüne Farben fast um denselben Preis angefertigt sind, die ein viel schöneres Grün haben. Es gibt unter den Farben, die jetzt noch unter obigem Namen zwar angeboten, jedoch selten begehrt werden, sehr ver-

schiedene Arten, im Grunde nichts anderes als Gemenge aus den nachstehend aufgeführten, arsenigsäurehaltigen und feingepulverten Farben, die man also ganz beliebig herstellen kann.

Die älteste Bereitungsweise bestand darin, eine Lösung von reinem, eisenfreiem Kupfervitriol in Wasser, noch lauwarm, mit einer zur Fällung etwas mehr als hinreichenden Menge kohlensaurem Kali zu fällen, den Niederschlag wohl auszuwässern und zu trocknen. Dieser gepulverte Niederschlag war und ist allerdings keine glänzende Farbe, wird aber als Ölfarbe nach und nach ein sehr schönes, sehr stark nachdunkelndes Grün.

Die spätere Darstellungsart ist wie die des älteren Neuwiedergrüns, und die Farbe war entweder nichts anderes als das letztere, oder es wurde ihr noch zur Erhöhung der Farbe etwas Schweinfurtergrün zugemischt. So wird sie auch noch jetzt bereitet. Das Berggrün besteht daher im wesentlichen aus Kupferoxydhydrat, Kalkhydrat und kohlensaurem Kalk mit einem Zusatze von arsenigsaurem und essigsaurem Kupferoxyd, auf welchem seine grüne Farbe beruht.

Die neueren Methoden wenden als Hilfsmittel noch den Weinstein an und unterlassen die Verwendung von Arsenikverbindungen, wodurch die Farbe ihre stark giftigen Eigenschaften verliert. Man löst z. B. 400 kg Kupfervitriol in 1600 kg Wasser und bringt die Lösung in einen achtmal so großen Bottich, worauf ihr 250 kg Soda, in Wasser gelöst, so lange zugesetzt werden, bis sich kein Niederschlag mehr bildet. Der etwa 280 kg wiegende Niederschlag wird auf Rahmen oder in der Filterpresse ausgewaschen und in den Fällungsbottich zurückgebracht, wo ihm nach und nach 230 kg feingemahlener roher Weinstein hinzugefügt werden, der unter Kohlensäureentwickelung eine Umsetzung des Kupfercarbonats in eine basisch weinsaure Kupferverbindung bewirkt. Ein gewisser Anteil der Masse wird nunmehr mit etwa 6 bis 8 Tln. Wasser verdünnt und bis zum Sieden erhitzt, wobei allmählich eine Auflösung stattfindet; in gleicher Weise verfährt man mit den übrigen Portionen und vereinigt die Lösungen in einem großen Bottich, wo sie einige Zeit stehen und sich abklären können. Es werden sodann auf einer Naßmühle etwa 36 kg Schuttgelb (oder für geringere Sorten gewöhnliche gelbe Erde) fein gemahlen und der Kupferlösung durch ein feines Sieb zugesetzt. Die Ausfällung geschieht mittels einer frisch bereiteten Kalkmilch, die allmählich hinzugefügt wird, bis die Flüssigkeit gerade wasserklar wird; ein Überschuß der Kalkmilch ist schädlich, weil er die Farbe locker macht. Man läßt den Niederschlag 12 Stunden lang stehen, zieht die Lauge ab und breitet den Bodensatz auf Bretter zum Trocknen. Behufs Verdunkelung der Farbe kann dem Weinstein Kochsalz zugesetzt werden; es kann auch der fertige Niederschlag mit Kochsalzlösung imprägniert und getrocknet werden, wobei die Farbkörner mit einer Art Glasur überzogen werden und ein dunkleres Aussehen annehmen.

Das Berggrün ist als Wasser-, Öl- und Kalkfarbe anwendbar; die schönsten Sorten verändern jedoch die Farbe auf frischem Kalk wegen ihres Schweinfurtergrüngehaltes und werden dadurch etwas mehr gelbgrün. Es enthält zuweilen Beimischungen, z. B. Gips und namentlich Schwerspat. Man prüft seine Güte daher am besten durch Vermischung mit Weiß, wie beim Blau. Man kann aber auch zur Prüfung das Grün mit Salmiak und kaustischem Ammoniak digerieren, welche nach und nach alles Kupfer auflösen und einen Rückstand lassen, den man durch unmittelbare Wägung bestimmen kann. Je mehr dieser beträgt, desto weniger Wert hat die Farbe. Der Kupferoxydgehalt dieser Farbe geht zuweilen nicht über 15 Proz.

2. Braunschweigergrün.

Mit dem Braunschweigergrün verhält es sich ungefähr wie mit dem Berggrün. Diese sehr hell grünbläuliche Farbe hat beinahe ihre ganze Anwendung verloren und wird nur noch an wenigen Orten und dann selten bereitet. 50 kg Kupfervitriol werden mit 1 kg Weinstein in einem kupfernen Kessel aufgelöst und in einer großen Präzipitierstande mit viel Wasser verdünnt. 100 g Arsenik werden ferner mit 5 kg calcinierter Pottasche in einem kupfernen Kesselchen gelöst, und 11 kg Kalk so abgelöscht, wie S. 272 bei der Bereitung des Kalkblaues angegeben ist. Man fällt nun die Kupfervitriollösung unter Umrühren, indem man erst die Arseniklösung, dann den Kalk in Form von Kalkmilch in die Präzipitierstande hinzurührt, absetzen läßt und ein- oder zweimal mit viel Wasser abwässert. Zu geringeren Sorten wird noch gemahlener Schwerspat gefügt. Bei Zusatz von 30 kg Schwerspat erhält man 68 bis 70 kg Farbe. Sie wird in Form von langen vierkantigen Tafeln gepreßt, dann geschnitten und an der Luft getrocknet. Auch Bremerblau heißt an einigen Orten Braunschweigergrün.

Die Farbe ist als Wasser-, Öl- und Kalkfarbe anwendbar, ist jedoch blaß und von geringer Intensität. Als Ölfarbe angewandt wird sie nach dem Anstrich, der erst blaß ist, immer dunkler, ähnlich dem Bremerblau, und erscheint zuletzt als ein recht schönes Grün.

3. Neuwiedergrüne, auch Kalk- und Patentgrüne.

Gegenwärtig kommen noch dreierlei Arten von Neuwiedergrün im Handel vor, welche sich sowohl hinsichtlich ihrer Bereitungsweise als Zusammensetzung und chemischen Eigenschaften voneinander unterscheiden. Das älteste Produkt wurde folgendermaßen hergestellt:

50 kg Kupfervitriol löst man in 300 kg Wasser mit 1 kg Weinstein. Die Lösung klärt man durch Absetzen und bringt dieselbe in eine Präzipitier-

stande, die um so zweckmäßiger, je größer sie ist; dieselbe wird bis zu $^2/_3$ ihres Inhaltes vorher mit Wasser angefüllt.

1,25 kg Arsenik werden mit 5 bis 6 kg Pottasche in etwa 300 kg Wasser gelöst. Die Lösung läßt man gleichfalls durch Absetzen klären.

11 kg Kalk werden abgelöscht und, wie bei Kalkblau und Kalk angegeben, in eine feine Milch verwandelt.

30 kg höchst fein gemahlener Schwerspat werden mit Wasser zu einer Milch angerührt und dann durch ein Haarsieb geschlagen, um sicher alle Klumpen zu zerteilen.

Alsdann fällt man die Lösung des Kupfervitriols, indem man erst die Arseniklösung, dann die Kalkmilch unter Umrühren in die Absatzstande gießt; als Beimischung kommt dann der Schwerspat hinzu. Die Farbe wird nach dem Absetzen einige Male mit frischem Wasser ausgewaschen, dann auf Leintüchern abfiltriert, hernach zu 2,6 bis 3,2 cm dicken Lagen gepreßt, nach dem Pressen in Stücke von ungefähr 5 cm Seite geschnitten und auf Brettern erst an der Luft, dann in geheizten Trockenstuben wohl ausgetrocknet. Durch längeres Liegen nimmt ihre Intensität und Schönheit nicht unbeträchtlich zu.

Wie man bemerken wird, so hat diese Farbe dieselbe Bereitungsweise und vermöge der zu ihrer Herstellung verwendeten gleichen Materialien ungefähr dieselbe Zusammensetzung wie das Braunschweigergrün, nur enthält sie mehr arsenige Säure mit Kupferoxyd verbunden, welches ihr die grünere Farbe erteilt. Sie hat daher auch vollkommen die Eigenschaften des Braunschweigergrüns, nur ist sie weit intensiver als dieses.

Für Sorten, welche mehr bläulichgrün oder mehr gelbgrün werden sollen, braucht man nur die angegebene Quantität des aufzulösenden Arseniks zu vermehren. Gepulvert werden diese gewöhnlich mit größerem, 2 bis 5,5 kg betragendem Arsenikzusatz als Berggrüne verwendet, entweder mit oder ohne Zusatz von Schweinfurtergrün, wie schon bei Berggrün angegeben ist. Von obigem Quantum an Materialien erhält man 68 bis 70 kg Farbe.

Die zweite Sorte von Neuwiedergrün wurde lange neben ersterer als vorzüglicheres Produkt dargestellt, und war Geheimnis einzelner Fabriken. Man erhält sie, indem man sich ein Kalkblau darstellt, wie es unter letzterem angegeben ist. Wenn dasselbe so weit fertig ist, daß es als Kalkblau in die Filtrierkästen gebracht werden könnte, so rührt man in den nassen Brei so viel einer wässerigen kalten Lösung von Arsenik ein, bis eine schön grüne Farbe an die Stelle der blauen getreten ist, deren Nüancen man sonach ganz in der Gewalt hat. Man bringt sie nun in Filtrierkästen, preßt und schneidet sie nach dem Abtropfen in länglich vierkantige Tafeln und trocknet sie hernach an der Luft; später verwahrt man sie in größeren Fässern, womöglich in kellerartigen Räumen, wo sie von außen nach innen eine viel schönere und reinere gleich-

mäßigere Farbe annimmt, und bringt sie erst in den Handel, wenn diese Veränderung durch die ganzen Stücke hindurchgegangen ist. Auch sie wird beliebig mit Schwerspat versetzt und verhält sich im Gebrauche, wie die vorhergehende Farbe. Sie ist gewöhnlich bläulichgrün, wollig und zart auf dem Bruche anzufühlen.

Die Güte und Deckkraft dieser Grüne läßt sich ebenfalls nur so ermitteln, wie die des Berggrüns. Das Ansehen gibt zwar hinsichtlich der Nüance einen Anhaltspunkt, aber in sonst weiter nichts, und durch Zusatz von Schwerspat kann ihr Gewicht ohne merkliche Veränderung der Farbenintensität sehr vermehrt werden, so daß eine Farbe zwar im Äußern sehr schön erscheinen und einen hohen Handelspreis haben, trotzdem aber von sehr geringer Deckkraft sein kann.

Die dritte Sorte Neuwiedergrün ist ihrer Bereitungsweise nach nichts anderes als ein mit Gips allein oder mit Gips und Schwerspat zugleich verfälschtes, oder besser gesagt, versetztes Schweinfurtergrün, das in diesem Zustande auf mehrfache Weise gewonnen werden kann. Folgende zwei Darstellungsmethoden sind am zweckmäßigsten.

1. Bereitung unter Verhältnissen, in denen Essig, oder destillierter Essig, oder reiner essigsaurer Kalk und Kupfervitriol zu einem vorteilhaften Preise zu beschaffen ist.

Es werden alsdann dieselben Gerätschaften verwendet wie zur Bereitung des Schweinfurtergrüns.

40 kg trockener essigsaurer Kalk, oder wenn man ihn flüssig anwendet und nicht selbst bereitet, eine Lösung davon, welche beim Verdampfen das obige Gewicht an trockenem Rückstande geben würde, oder von destilliertem Essig so viel, daß er etwa 20 kg reines Essigsäurehydrat enthält, vermischt mit einer Kalkmilch von 15 kg trockenem Kalk (wovon ein Teil im Überschuß bleibt und nicht gelöst wird), werden in den Arsenikkessel gebracht und darin mit 50 kg gemahlenen Arseniks einige Stunden gekocht. Es findet keine Auflösung des Arseniks hierbei statt; derselbe verbindet sich aber mit dem Kalk und die flüssige Milch besteht nun aus arsenigsaurem Kalk und verdünnter Essigsäure. Man trägt jetzt in den Kessel nach und nach schaufelweise 62,5 kg eisenfreien Kupfervitriol, während man nebenbei umrührt. Es entsteht erst eine gelbliche Farbe, welche nach dem Zusatz allen Kupfervitriols von der Oberfläche aus, namentlich von Schaumblasen anfangend, schön bläulichgrün wird. Beginnt sich diese Veränderung an der Hauptmasse zu zeigen, so zieht man das Feuer unter dem Kessel heraus, läßt den Inhalt durch den Hahn in einen Zuber ablaufen und erkalten. Während des Erkaltens bildet sich dann das Grün noch vollständig aus. Es ist nichts anderes als Schweinfurtergrün, das mit demjenigen schwefelsauren Kalke ganz innig gemengt ist, der aus der Schwefelsäure des zugesetzten

Kupfervitriols und dem zugesetzten Kalke nebenbei entstanden ist. Nach dem Erkalten zieht man die etwas grünlich gefärbte Flüssigkeit ab, bringt die abgesetzte Farbe, ohne sie zu waschen oder zu pressen, auf Trockenrahmen und trocknet in unregelmäßigen Stücken. Wird ein Zusatz von Schwerspat gegeben, so geschieht derselbe nach dem Abziehen der Flüssigkeit, indem man ihn in fein gemahlenem Zustande unter die Farbe rührt. Man läßt dann die Farbe noch durch Haarsiebe gehen, um die Zerteilung zu vollenden, und trocknet nach dem Absetzen wieder wie vorhin.

Statt 40 kg trockenen oder trocken gerechneten essigsauren Kalkes kann man ohne Nachteil nur $^2/_3$ davon anwenden, indem darin so viel Essigsäure enthalten ist, als zur Bildung der Farbe erfordert wird. Aber den fehlenden Kalk muß man dann durch eine Kalkmilch von 5 kg frisch gebranntem Kalk ersetzen, die man zu der Flüssigkeit gibt. Wenn man den essigsauren Kalk in flüssiger Form etwa kauft, so kann man auf mehrere Arten den Gehalt an trockenem, essigsaurem Kalk ermitteln; am einfachsten und hierzu genügend genau ist die Methode, daß man z. B. 100 Teile in einem tarierten Becherglase im Sandbade, jedoch bei gelinder Wärme, zur Trockne eindampft und den Rückstand wägt, der nun den Gehalt an trockenem Salze in 100 Teilen oder der angewendeten Menge der Lösung angibt. Ist derselbe aber ermittelt, so ist dann leicht zu berechnen, wieviel Lösung man nehmen muß, um 40 kg oder $^2/_3$ 40 kg trockenes Salz in den Kessel zu bringen.

Verwendet man Essig, so ist es nötig, denselben erst zu destillieren, was in einer gewöhnlichen Branntweinblase unter Abkühlung bewerkstelligt werden kann. Es läßt sich zwar aus Branntweinessig, der ohne Zusatz von schleimigen Flüssigkeiten, als Bierwürze usw., hergestellt wird, ein schönes Neuwiedergrün bereiten, allein es hat doch nicht dasselbe Feuer, wie das mit destilliertem Essig hergestellte. Die Bestimmung des Prozentgehaltes von Essigsäurehydrat in reinem Essig ist gewöhnlich jedem bekannt, der Essig bereitet oder kauft, ich unterlasse also, diese Methode anzuführen.

Es ist noch zu erwähnen, daß bei dieser Bereitungsweise (und auch bei der folgenden) die vom Grün abgezogene Flüssigkeit noch Kupfer und Essigsäure enthält. Wenn dieser Kupfergehalt nicht daher rührt, daß man bei Benutzung von Kalk und Essig schlechten Kalk angewendet hat, der nicht allen Kupfervitriol zersetzte, also noch etwas Kupfervitriol in der Flüssigkeit unzersetzt ließ, weshalb die Kalkmenge noch etwas zu vergrößern wäre: so besteht die in jener Flüssigkeit vorhandene Kupferverbindung nur aus aufgelöstem Schweinfurtergrün. Dieses und die vorhandene Essigsäure lassen sich nun immer wieder mitbenutzen. Man bringt die Flüssigkeit bei dem nächsten Male, wo man einen Satz Grün herstellt, wieder in den Kessel zurück, bringt jetzt nur 15 kg Essigsäurehydrat oder 20 kg essigsauren Kalk in den Kessel, aber im ersten

Falle 15 kg, im letzteren noch 10 kg Kalk als Kalkmilch präpariert, und verfährt dann wie vorhin. So benutzt man auch nachher wieder die aufs neue fallende Flüssigkeit usw.

Wenn kein reiner Kalk vorhanden ist, sondern nur ein toniger oder sandiger, so kann man statt dessen mit Vorteil entweder gemahlenen Kalkspat oder geschlämmte Kreide anwenden. Man verwendet alsdann von diesen Materialien je 5 Tle. statt 3 Tln. Kalkes, und erhält dasselbe Resultat; nur ist zu beachten, daß man dieselben nur nach und nach in den Arsenikkessel bringen darf, indem die veranlaßte Kohlensäureentwickelung ein heftiges Aufschäumen verursacht, durch welches der Kessel überlaufen könnte.

Für die angewendete Quantität der Rohmaterialien erhält man 80 bis 82,5 kg Farbe, welche bloß Gips enthält, also Primasorte ist. Die Ausbeute ist natürlich um so größer, als man, im Falle der Beimischung von gemahlenem Schwerspat, von diesem zugesetzt hat.

2. Bereitung unter Verhältnissen, in denen entweder Kupfervitriol oder Essig, oder essigsaurer Kalk schwerer, dagegen französischer Grünspan verhältnismäßig billig zu beschaffen ist.

50 kg Grünspan werden gröblich zerschlagen, dann in etwa 100 kg Wasser in einem hölzernen Gefäße eingeweicht, was wenigstens 12 Stunden vor der Anwendung geschehen muß. Der Grünspan quillt dadurch zu einem dicken Brei auf.

50 kg Arsenik werden im Arsenikkessel etwa 3 bis 4 Stunden lang gekocht, oder so lange, bis man beim Umrühren findet, daß alles aufgelöst ist. Darauf werden 35 kg fein gemahlener gewässerter Gips in die Lösung eingerührt, und gleich darauf auch der Brei von den eingeweichten 50 kg Grünspan. Die Bildung des Grüns geht hier ganz so vor sich wie oben. Man läßt es alsdann in die Kufe ab, rührt den Spat hinzu, wenn solcher zugesetzt werden soll, und schlägt nachher durch ein Sieb, um alles wohl zu mischen, und Unreinigkeiten vom Grünspan auf dem Siebe zurückzubehalten. Man erhält ungefähr 85 kg Grün erster Qualität, das beliebig versetzt werden kann.

Bei dieser Fabrikation und bei der Fabrikation des Schweinfurtergrüns aus Grünspan bleiben gleiche Laugen zurück, welche etwas gelöstes Schweinfurtergrün, arsenige Säure und freie Essigsäure enthalten. Man kann sie daher auch wieder benutzen, indem man sie statt Wasser in den Kessel zur Auflösung des Arseniks bringt, anstatt 50 kg Arsenik aber nur 40, und etwa 12,5 kg Kupfervitriol nebst der Milch von 3 kg frisch gebranntem Kalk anwendet, nachdem man erst die 50 kg Grünspan zugesetzt hat. Findet man diese Methode nicht anwendbar, so fällt man die Brühe vom Grün, ehe man sie weglaufen läßt, durch Pottasche oder Soda, und erhält so eine hellgrüne Farbe, welche als Zusatz zum Berggrün anwendbar ist.

Dieses Neuwiedergrün hat alle Eigenschaften des Schweinfurtergrüns, indem es seinem wesentlichen Bestande nach dieselbe Verbindung ist und nur Gips und Schwerspat als Zusatz enthält. Sie ist eine sehr gute Wasserfarbe, aber schwer abzureiben. In Öl hat sie keine vorzügliche Deckkraft. Auf frischem Kalk steht sie nicht, denn der Kalk entzieht ihr die Essigsäure, wodurch ihre Farbe ins Gelbgrüne übergeht und sie viel matter wird.

Diese Farbe ist viel glänzender als die beiden vorigen und man kann sie an ihrem Feuer und ihrem dem Schweinfurtergrün ähnlichen Charakter wohl von jenen unterscheiden. Die Güte dieser Farben kann man direkt dadurch unterscheiden, daß man entweder ihren Kupferoxydgehalt oder ihren Zusatzgehalt quantitativ bestimmt. Ersteres ist sicherer, denn es befindet sich oft in diesen Grünen ein Überschuß von arseniger Säure, der gleichfalls als Zusatz wirkt und löslich ist. Um den Kupferoxydgehalt zu bestimmen, verfährt man so, daß man die Farbe in wenig Salzsäure kalt auflöst, bis der Rückstand weiß erscheint. Man filtriert die Flüssigkeit vom Bodensatze ab, wäscht das Filter mit Wasser nach und setzt der grünen Flüssigkeit nach und nach Ätzkalilauge hinzu, etwas mehr, als bis sie entfärbt ist. Man kocht alsdann diese Flüssigkeit gut auf, bis der Niederschlag schwarz erscheint, filtriert und wäscht ihn mit reinem Wasser auf einem trocken gewogenen Filter aus. Man trocknet dann den aus Kupferoxyd bestehenden Niederschlag und wägt ihn. Diejenige Farbe ist natürlich die beste, welche das meiste Kupferoxyd enthält. Sie ist doppelt so gut usw. als eine andere Sorte, wenn sie doppelt so viel usw. an Kupferoxyd gibt. Wäre keine freie Säure eingemengt, so ließe sich die Farbe geradezu auf Beimischungen untersuchen, wie das Schweinfurtergrün.

4. Mineralgrün (Scheelsches Grün).

Dieses ist eine Farbe, welche in breiten, unregelmäßigen, tafelförmigen Stücken im Handel vorkommt, und eine verschiedene, nämlich eine helle bis sehr dunkle Farbe besitzt. Sie ist aber im Bruche stets muschelig und von hübschem bei dunkeln Sorten fast ins Pechbraune fallendem Glanze. Sie ist sehr spröde, trocken leicht, naß schwer zerreiblich, ein Pulver gebend, das viel heller aussieht, als die Farbe in Stücken. Die Bereitung der verschiedenen Sorten geschieht immer auf eine und dieselbe Weise, worin nur die Menge des angewendeten Arseniks wechselt. Je mehr von demselben hinzukommt, desto heller wird die Farbe, und fällt zugleich ins Gelbgrüne, so daß man die Nüance ganz in der Gewalt hat.

50 kg Kupfervitriol werden in ungefähr 250 kg Wasser aufgelöst, die Auflösung durch Absetzenlassen geklärt und in eine Präzipitierstande gelassen, welche bis $^2/_3$ ihres Raumes voll Wasser angefüllt worden ist.

Aus 45 kg guter calcinierter Pottasche und 30 kg Kalk wird eine Ätzlauge bereitet, wovon die erste Lauge ungefähr 15 bis 20° Baumé hat, die drei vom Kalke folgenden Waschwässer werden mit der ersten Lauge in einem hölzernen Gefäße vereinigt.

5 bis 6 kg Arsenik und 10 kg calcinierte Pottasche werden durch Kochen in einem kupfernen Kessel gemeinschaftlich aufgelöst und die Auflösung durch Absetzenlassen oder Filtrieren geklärt.

Man bringt alsdann in den Präzipitierstand unter Umrühren erst die Arseniklösung, dann die Ätzlauge; nach dem Zusatze läßt man absetzen und wäscht drei- bis sechsmal mit frischem Wasser und durch Absetzen aus, je nach der Größe des benutzten Präzipitiergefäßes.

Nach dem Auswaschen filtriert man auf leinenen Filtriertüchern, preßt in höchstens 0,6 bis 1 cm dicken Lagen, die man von den Preßtüchern abhebt, wie es angeht, ohne sie zu schneiden, und auf Brettern trocknet. Nach dem Trocknen auf Brettern trocknet man noch nachträglich an sehr warmen Stellen, z. B. auf den wärmsten Stellen eines Trockenofens, wo das Grün noch viel nachdunkelt und namentlich an Glanz zunimmt.

Bei dieser Fabrikation läßt sich die Pottasche recht gut durch kohlensaures Natron ersetzen, wodurch die Farbe um ein bedeutendes billiger zu stehen kommt. Man hat ungefähr 70 kg kristallisierte Soda statt der angegebenen Menge Pottasche anzuwenden nötig, und etwa die gleiche Menge Kalk.

In Schweden, wo das Mineralgrün erfunden ist, nennt man diese Farbe Scheelsches Grün. In Deutschland versteht man unter letzterer Benennung ein anderes, nachher anzugebendes Präparat.

Von den angegebenen Materialien erhält man 24,5 bis 25 kg Farbe. Sie wird meistens ohne Zusatz bereitet, denn sie verliert durch zugesetzte weiße Körper den ihr eigenen glatten Bruch und Glanz, und es ist schwer, die Zusätze so fein zu zerteilen, daß sie auf dem Bruche unsichtbar sind. Als Zusatz würde nur Schwerspat angewendet werden, und dessen Menge würde man finden, wenn man die Farbe in Salpetersäure auflöste, dann den Rückstand noch mit Ammoniak digerierte. Man könnte ihn nun auf einem getrockneten Filter bestimmen, wie es bei der Bestimmung des im Bleiweiß vorhandenen Schwerspats (S. 97) ausführlich angegeben worden ist.

5. Schweinfurter-, Wiener-, Neu-, Casseler-, Saalfelder-, Pariser-, Kaisergrün. Hamburger Deckgrün. Wiener Deckgrün.

Diese hier genannten Grüne sind alle eine und dieselbe chemische Verbindung, doch von verschiedener, teils von der Darstellung, teils von der Reinheit abhängender Schönheit. Die Farbe wurde zuerst in Schweinfurt hergestellt, dann auch an anderen Orten, und erhielt so auch von diesen Orten ihre Be-

nennungen. Wenn die Farbe keine Zusätze erhalten hat und aus reinem Material dargestellt ist, so ist sie, auf welche Art sie auch sonst dargestellt sein mag, eine chemische Verbindung von essigsaurem und arsenigsaurem Kupferoxyd, die in 100 Teilen enthält:

31,24 Kupferoxyd,
58,62 arsenige Säure,
10,14 Essigsäure

entsprechend der Formel:

$$3\,CuHAsO_3 + Cu(C_2H_3O_2)_2.$$

Ihre Darstellung ist eine abweichende, je nach dem Kupfersalz, welches man anwendet, um das Kupferoxyd in die obenerwähnte Verbindung zu bringen, und andererseits nach dem Aggregatzustande, d. h. der mehr oder weniger kristallinischen Form, in welcher man das Grün erhalten will, und welche auch bei den im Handel vorkommenden Grünen obiger Bezeichnung tatsächlich eine verschiedene ist.

a) Darstellung aus Grünspan, Schweinfurter Methode.

Zwei große Kessel werden nebeneinander so eingemauert, daß der Inhalt beider durch Ablaßkrane in einen unter dieselben gesetzten Zuber abgelassen werden kann. Der eine der Kessel dient zum Auflösen des Arseniks und muß, wenn auf einmal 35 kg roher französischer Grünspan verarbeitet werden sollen, 50 kg Arsenik und wenigstens 750 kg Wasser fassen; der andere Kessel braucht nur jene 35 kg rohen, bzw. 50 kg destillierten Grünspan (s. unten) und 250 kg Wasser aufnehmen zu können. Der darunter gesetzte Zuber muß so groß sein, daß er den Inhalt beider Kessel aufnehmen kann und das Umrühren gestattet. Man beginnt die Arbeit am Abend damit, daß man in dem kleineren Kessel 35 kg zerschlagenen rohen Grünspan in 250 kg Wasser einweicht. Am folgenden Morgen füllt man den großen Kessel mit 750 kg Wasser an (nach einem Zeichen am Kessel) und bringt 50 kg fein gemahlenen Arsenik hinein, macht dann Feuer unter den großen Kessel, später auch unter den kleinen, und erhitzt den Inhalt des ersteren zum Kochen, was 5 bis 6 Stunden anhaltend geschehen muß, oder überhaupt so lange, bis sämtlicher Arsenik gelöst ist. Wenn man bemerkt, daß diese Auflösung bald beendigt ist, wobei man das verdampfte Wasser wieder bis zum anfänglichen Volum ersetzt, so erhitzt man die Grünspanmasse in dem kleinen Kessel auf etwa 85° C, aber nicht höher. Es ist selbstverständlich, daß in jedem der Kessel zur Begünstigung der Auflösung öfters umgerührt werden muß. Ist die Arseniklösung fertig, und nach etwaigem Wasserzusatz wieder etwa eine halbe Stunde im Kochen, so setzt man unter den Kran des Grünspankessels ein weites Kupfersieb auf zwei Latten, dreht dann beide Krane auf einmal auf und läßt unter Umrühren beide Lösungen zu-

sammenlaufen, die Arsoniklösung nur bis zu $^2/_3$ ihrer Menge. Die Grünspanlösung ist niemals klar, sondern ein ziemlich dicker Brei. Besser ist es, die Lösungen vor dem Zusammenlaufen bei beinahe ganz ausgelöschtem Feuer eine Viertelstunde absetzen zu lassen, damit namentlich keine Körner von ungelöstem Arsenik mitfolgen.

Nachdem alles im Zuber 2 bis 3 Stunden völlig ruhig gestanden hat, rührt man einmal mit 7 bis 8 Krückenzügen um, läßt nun den Rest der Arseniklösung noch hinzulaufen und rührt das Ganze noch ein wenig auf.

Nach dem ersten Zusammenlaufen der Flüssigkeiten erscheint ein sehr schlecht aussehender Niederschlag von schmutzig gelbgrüner Farbe. Obenauf zeigen sich einige Blasen von einer dem Schweinfurtergrün ähnlichen Farbe; das Ganze ist in innerer Bewegung durch den Niederschlag, der in der Flüssigkeit stets unruhig bleibt. Nach 2 bis 3 Stunden, öfters auch erst dann, nachdem der Rest der Arseniklösung hinzugekommen ist, zieht sich der Niederschlag zusammen, und je mehr dies stattfindet, desto schöner wird die Farbe. Er setzt sich endlich ganz fest zu Boden, und darüber steht eine blaugrüne Flüssigkeit, auf welcher sich eine Haut von Schweinfurtergrün erzeugt. Der Niederschlag ist kristallinisch und sein Glanz und die Intensität seiner Farbe hängt davon ab, wie groß oder körnig die Kristalle sind. Je größer dieselben nämlich geworden sind, um so dunkler erscheinen sie und somit auch die Farbe.

Nach Verlauf von 24 bis 36 Stunden kann man die Flüssigkeit abziehen, die Farbe durch geeignete Haarsiebe schlagen, auf leinenen Filtriertüchern abtropfen lassen, dann trocknen, hernach zerreiben, was bei ihrer pulverigen Beschaffenheit sehr leicht vor sich geht und etwa nochmals, jedoch in bedeckten Siebkästen, sieben, um ihrem Staube weniger ausgesetzt zu sein.

Von 35 kg Grünspan erhält man zwischen 35 bis 40 kg Schweinfurtergrün der besten Sorte.

Der hier in Anwendung kommende Grünspan ist solcher, welcher in Leder von Frankreich aus in den Handel kommt; er ist ein basisches Salz. Er enthält außer einfach-essigsaurem Kupferoxyd auch basische Salze des Kupferoxyds (vgl. S. 374), und gibt daher mehr Farbe, als das einfach-essigsaure Kupferoxyd oder der sogenannte destillierte Grünspan. Wendet man den letzteren an, so nimmt man statt 35 kg rohen, 50 kg desselben, und erhält dann 40 kg grüne Farbe, welche gewöhnlich viel schöner und in reineren Kristallen ausfällt, weil der destillierte oder kristallisierte Grünspan nicht die Unreinigkeiten des rohen Grünspans enthält. Das aus diesem reineren Grünspan dargestellte Grün erhält gewöhnlich den Namen destilliertes Schweinfurtergrün; statt desselben wird aber auch aus rohem Grünspan gewonnenes Grün verkauft, wenn es zufällig sehr schön oder schöner als gewöhnlich ausgefallen ist. Das aus destilliertem Grünspan erhaltene Grün braucht weder naß noch trocken gesiebt

zu werden, weil es bei achtsamer Fabrikation keine Unreinigkeiten enthält, die abgesiebt zu werden brauchen.

Es ist dies nicht das einzige Verfahren, mittels dessen das Grün hergestellt werden kann, doch erhält man es nach dieser Methode am meisten kristallinisch, denn seine Bildung geht langsamer und ohne große Störungen vor sich; Störungen würden die Bildung größerer Kristalle beeinträchtigen. Wenn man nicht auf eine grobe kristallinische Form rechnet, so kann man auch folgendermaßen verfahren. Man löst den Arsenik im großen Kessel, schöpft nach erfolgter Lösung desselben den Grünspanbrei aus dem kleinen Kessel kalt oder warm hinzu und läßt nun das Gemisch entweder sogleich in den Zuber ab, wobei dann der entstandene gelbgrüne Niederschlag schon während des Auslaufens aus dem Kessel die grüne Farbe des Schweinfurtergrüns annimmt, oder man kocht erst das Gemisch und wartet mit dem Ablassen desselben erst eine kurze Zeit, so daß die Farbe schon im Kessel entsteht. Oder man pulverisiert den Grünspan und bringt ihn als fein gesiebtes Pulver statt des Breies zu der fertigen Arseniklösung im großen Kessel und verfährt übrigens ebenso. Man kann aber endlich auch die fertige Arseniklösung erst in den Zuber ablaufen lassen und dort das Grünspanpulver hineinrühren; die Farbe bildet sich dann ebenso wie bei dem ersten Verfahren. Sie entsteht überhaupt in allen Fällen, wenn arsenigsaures Kupferoxyd mit überschüssiger arseniger Säure und Essigsäure in der Siedehitze zusammentrifft. Aus Grünspan und arseniger Säure bildet sich zunächst gelbes arsenigsaures Kupferoxyd, welches sich dann unter den bemerkten Umständen allmählich in das oben angeführte grüne Doppelsalz von arsenigsaurem und essigsaurem Kupferoxyd verwandelt.

b) Darstellung des Schweinfurtergrüns aus essigsauren Salzen und Kupfervitriol.

Kann man reinen Essig, destillierten Essig oder reine Essigsäure, reinen essigsauren Kalk oder essigsaures Natron und reinen (eisenfreien) Kupfervitriol zu so mäßigen Preisen erhalten, daß ihre Verwendung sich billiger berechnet, als diejenige des Grünspans, so läßt sich aus jenen Rohmaterialien ein Schweinfurtergrün von sehr schöner Qualität vorteilhafter herstellen, als aus Grünspan.

1. Bei essigsaurem Natron. Statt einer Auflösung von 100 Teilen kristallisiertem Grünspan verwendet man eine gemeinschaftliche Lösung von 136 Teilen kristallisiertem, essigsaurem Natron und 125 Teilen reinem, eisenfreiem Kupfervitriol. Sie besteht dann aus 100 Teilen kristallisiertem Grünspan neben gleichzeitig gebildetem Glaubersalz, durch letzteres wird jedoch die Reaktion der hinzukommenden arsenigen Säure und die Bildung der Farbe

nicht im geringsten beeinträchtigt. Das Verfahren ist im übrigen ganz dasselbe, wie bei der Verwendung einer Lösung von kristallisiertem Grünspan.

Bei der Darstellung des Chlorblei-Bleioxyds aus essigsaurem Bleioxyd und Kochsalz behufs Verwendung der erstgenannten Verbindung zur Chromgelbfabrikation (vgl. S. 174) ist unter Umständen die Gelegenheit geboten, sich essigsaures Natron zu einem geringen Preise anzuschaffen. 1 Äquivalent Bleizucker = 190 Tle. gibt bei der obigen Zersetzung mit Kochsalz rechnungsmäßig 136 Tle. kristallisiertes essigsaures Natron, vorausgesetzt, daß man alle Flüssigkeiten und Waschwässer hierbei gesammelt habe.

2. Bei essigsaurem Kalk. Kann man reinen, trockenen, essigsauren Kalk erhalten, so ist bei Anwendung desselben ein zweifaches Verfahren möglich.

a) Man löst 80 Tle. essigsauren Kalk, oder etwas mehr, wenn er nicht ganz trocken sein sollte, in ungefähr 150 Tln. Wasser, dann 125 Tle. Kupfervitriol in etwa 500 Tln. Wasser, letztere kochend, und läßt die Lösung etwas erkalten. Man gießt dann die erstere Auflösung in letztere, so lange noch ein Niederschlag entsteht, wobei die Lösung des essigsauren Kalkes ganz, oder doch beinahe ganz aufgebraucht wird. Was davon übrigbleibt, verwendet man das nächste Mal. Den entstandenen Niederschlag filtriert man ab; die abfiltrierte Flüssigkeit sammelt man als Grünspanlösung in den Grünspankessel. Den Niederschlag wäscht man dann noch einige Male mit Wasser aus und verwendet die noch etwas Grünspan enthaltenden Waschwässer bei solchen späteren Auflösungen statt Wasser. Weil jedoch bei dem hierbei gebildeten schwefelsauren Kalk stets gern etwas Kupfersalz bleibt, das nicht zu entfernen ist, so kann man auch so verfahren, daß man

b) aus dem essigsauren Kalk erst essigsaures Natron herstellt. Man kann dies zwar dadurch bewerkstelligen, daß man die Lösung des essigsauren Kalkes mit Glaubersalz fällt, wobei neben essigsaurem Natron durch Filtration abzuscheidender Gips gewonnen wird; da aber jetzt das kohlensaure Natron sehr billig ist, so fällt man vorteilhafter 1 Äquivalent oder rund 144 Tle. kristallisierter Soda mit 1 Äquivalent oder etwa 80 Tln. essigsaurem Kalk, bis kein Niederschlag mehr entsteht. Die hierbei vom niederfallenden kohlensauren Kalk abfiltrierte Lösung von essigsaurem Natron, welche 1 Äquivalent des letzteren enthält, zersetzt man wie unter 1. mit 1 Äquivalent (125 Tln.) Kupfervitriol, und verfährt übrigens mit der so erhaltenen Grünspanlösung wie früher.

3. Bei Anwendung von Essig. Hierbei kommt es darauf an, ob der Essig, der jedoch destilliert sein muß und keine extraktartigen Stoffe enthalten darf, die das Kupfer reduzieren, stark oder schwach ist. Zu einer Portion Grün indes, die der Anwendung von 100 Tln. destilliertem Grünspan oder 100 Tln. Arsenik entspricht, sind 60 Tle. Essigsäurehydrat erforderlich. Enthält der zu verwendende Essig 10 Proz. Essigsäurehydrat, so werden

a) 600 Tle. desselben in den Grünspankessel gebracht und dort mit 1 Äquivalent (144 Tln.) kristallisierter Soda neutralisiert, d. h. unter allmählichem Hinzufügen so lange damit versetzt, bis das Aufbrausen aufhört. Die erzielte Lösung von essigsaurem Natron wird weiter wie unter 1. verwendet.

Enthält der zur Verfügung stehende Essig nur 5 Proz. Essigsäurehydrat, so bedarf man für die erforderlichen 60 Tle. Essigsäurehydrats 1200 Tle. jenes Essigs. Ist der Grünspankessel nicht geräumig genug, um diese größere Menge auf einmal zu fassen, so bliebe der Ausweg, den Essig wie oben zu neutralisieren und die Lösung auf das halbe Volum abzudampfen. Um aber das Abdampfen zu vermeiden, kann man, namentlich bei Benutzung schwachen Essigs, auch folgendermaßen verfahren, was zugleich deshalb vorteilhafter ist, weil man dabei ein ganzes Dritteil der Essigmenge, die man sonst aufwenden muß, ersparen kann.

b) Man berechnet die Essigmenge, welche 40 Tle. Essigsäurehydrat enthält. Von dieser Quantität bringt man dem Raume nach so viel in den Grünspankessel, als 600 Tle. Wasser einnehmen; den Rest des Essigs gibt man in den Arsenikkessel. In den letzteren bringt man dann den Arsenik, die nötige oder auch eine geringe Menge Wasser, erhitzt zum Kochen und setzt nach und nach 144 Tle. kristallisierte Soda hinzu, welche sich unter Aufbrausen löst und wovon auf einmal nicht zuviel zugesetzt werden darf, damit die Flüssigkeit nicht zum Überschäumen kommt. In dem Grünspankessel, der den meisten Essig enthält, löst man zu gleicher Zeit die zur Zersetzung erforderlichen 125 Tle. Kupfervitriol, und wenn beide Lösungen fertig sind, d. h. nichts Ungelöstes mehr vorhanden ist, so läßt man sie zusammenlaufen. Das Resultat ist sehr gut, denn es bildet sich aus dem erzeugten arsenigsauren Natron mit dem Kupfervitriol zuerst ebenfalls das gelbe arsenigsaure Kupferoxyd, welches dann bei der Gegenwart der Essigsäure in Schweinfurtergrün übergeht. Man kann auch allen Essig in den Arsenikkessel bringen, d. h. denselben zusetzen, nachdem man in diesem Kessel vorher den Arsenik mit einer geringeren Menge Wasser in der zugegebenen Soda gelöst hat, dann den Kupfervitriol im Grünspankessel mit Wasser lösen und kochend die Lösungen zusammenlaufen lassen. Oder man fügt auch den Kupfervitriol der Lösung im Arsenikkessel hinzu, löst ihn unter Umrühren und läßt dann das Gemisch zum Erkalten in den Zuber vor den Kesseln ablaufen.

Alle diese Abweichungen sind zulässig; nur erhält das Grün auch hierbei, dem verschiedenen Verfahren entsprechend, ein ebenso verschiedenes Korn, wie es bei der Darstellung aus Grünspan unter ähnlicher Modifikation der Umstände in abweichender Beschaffenheit resultiert. Diejenige Methode, nach welcher man nur $^2/_3$ eines Äquivalents der Essigsäure anwendet, ist in den meisten Fällen vorteilhafter, als die unten noch zu erörternde Methode, wobei man aus dem

ganzen Quantum des Essigs erst essigsauren Kalk und aus letzterem dann mit Glaubersalz essigsaures Natron darstellt. Auch werden die Grüne bei jenem Verfahren reiner, weil sich ihnen kein Gips beimischen kann, wovon nachher die Rede sein wird. Das vorhin beschriebene Verfahren mit $^2/_3$ Äquivalent Essigsäurehydrat läßt sich auch bei starkem Essig anwenden, und selbst bei Benutzung von essigsaurem Natron, in welchem Falle man $^2/_3$ Äquivalent essigsaures Natron mit dem Kupfervitriol im Grünspankessel und $^1/_3$ Äquivalent kristallisierter Soda im Arsenikkessel mit dem Arsenik zu gleicher Zeit auflöst und dann die kochenden Lösungen wie üblich zusammenlaufen läßt.

c) Im Falle, daß die Kalkulation bei Anwendung von Glaubersalz statt der Soda einen Vorteil ergeben sollte, verwandelt man den vorhandenen Essig, er mag stark oder schwach sein, doch bei letzterem weniger vorteilhaft und umständlicher wegen des großen Volumens der Flüssigkeiten, in essigsauren Kalk. Zu diesem Behufe setzt man einer Quantität Essig, welche 60 Tle. Essigsäurehydrat enthält, so lange trockenes Kalkhydrat zu, bis die Flüssigkeit Lackmuspapier nicht mehr rötet, wozu ungefähr 42 Tle. nötig sind. Man vermeidet jedoch einen unnötigen Überschuß von Kalk. Dann fügt man zu der noch trüben Flüssigkeit eine ganz konzentrierte Auflösung von 165 Tln. kristallisiertem Glaubersalz, das nicht einmal eisenfrei zu sein braucht, da das Eisen durch den vorhandenen Kalküberschuß gefällt wird. Es entsteht derselbe Niederschlag, wie oben unter 2. b) bei Anwendung von käuflichem, essigsaurem Kalk, und die weitere Behandlung ist dieselbe wie früher. Jedoch kommt hier noch in Betracht, daß die vom entstandenen schwefelsauren Kalk durch Absetzen und Filtrieren zu trennende Flüssigkeit, welche das essigsaure Natron enthält, entweder weniger oder meistens mehr wiegt, als 600 Tle. Im ersteren Falle, der ohne jeden Nachteil ist, vermehrt man die Flüssigkeit auf das Gewicht von 600 Tln., leicht und nützlich durch das von dem Auswaschen des Gipsniederschlages resultierende Waschwasser. Beträgt die Flüssigkeit aber mehr als 600 Tle., so kann man sie zwar durch Eindampfen auf dieses Gewicht konzentrieren, jedoch kann man auch 600 Tle. der Flüssigkeit unter Hinzufügung von 125 Tln. Kupfervitriol in den Grünspankessel bringen, und den Rest statt des Wassers in den Arsenikkessel. Bei dem endlichen Zusammentreten der Flüssigkeiten wird dann durch das gesamte essigsaure Natron die Zersetzung des Kupfervitriols unter Bildung der Farbe erzielt.

In allen Fällen, in denen aus Zersetzung des essigsauren Kalkes mit Glaubersalz dargestelltes essigsaures Natron in Lösung angewendet wird, enthält die letztere natürlich stets etwas Gips. Aber außer diesem ist darin zugleich eine geringe Menge unzersetzter essigsaurer Kalk und Glaubersalz vorhanden, weil die Zersetzung dieser Salze keine vollkommene ist, und ein kleiner Teil beider nebeneinander unzersetzt bestehen kann. Kommt nun zu dieser unreinen

Lösung des essigsauren Natrons Kupfervitriollösung, so bildet sich neben dem schon vorhandenen Gips noch ein weiterer Betrag des letzteren, aus dem mitgelösten essigsauren Kalk herrührend. Es scheidet sich daher nach dem Zusammenlassen jener gemischten Lösung und der Arseniklösung zugleich mit dem entstandenen Grün eine kleine Menge von Gips aus, welche mit dem Grün vermischt bleibt. Die Farbe des letzteren wird dadurch etwas beeinträchtigt, aber zugleich das Gewicht des Grüns vermehrt. Dieser Umstand tritt nicht ein bei Anwendung von reinem essigsaurem Natron, oder von Essig und Soda, daher erzeugt man auf letzterem Wege stets die schönsten Sorten von Grün, wobei der Vorteil eines dafür zu erzielenden höheren Preises nicht nur den Nachteil eines geringeren Gewichts an Grün, sondern meistens auch die etwaigen Mehrkosten der erwähnten reinen Rohmaterialien mehr als ausgleicht.

Wie bei Anwendung von Grünspan, so resultieren auch hier die Grüne heller und von feinerem Korn, wenn sie im Kessel schnell, und nicht langsam im Zuber entstehen, denn im letzteren Falle werden die Grüne grobkörniger und kristallinischer ausgebildet.

Für den Maler muß ich hier bemerken, daß er gleichwohl im Nachteile ist, wenn er dunkle körnige Sorten dieser Grüne gegenüber unversetzten helleren Sorten teurer bezahlt. Werden nämlich zwei dem Anscheine nach verschiedene Sorten von Grün, deren Farbenunterschied, wie schon gesagt, nur in dem verschiedenen Korne liegt, gleich fein zerrieben, wobei das dunklere Grün nur mehr Arbeit erfordert, so wird sich herausstellen, daß beide einander absolut gleich sind und dieselbe Deckkraft besitzen. Es gibt allerdings Anwendungen, wie z. B. bei der Tapetenfabrikation, beim Bedrucken von Borden, wo ein Unterschied hervortritt, weil hier die Farbe nicht zerrieben wird; dann dient die gröbere Farbe allerdings zum Hervorbringen eines größeren Effektes, und nur zu ähnlichen Zwecken ist die Anwendung der dunkleren Sorten und ihre höhere Bezahlung zu entschuldigen.

In den meisten Fabriken, in denen man diese Grüne noch in erheblichen Quantitäten herstellt, werden sie nach ihrer natürlichen, mehr oder weniger dunkleren Farbe, in dunklere und hellere Grüne sortiert, die helleren werden etwas billiger, die dunkleren etwas teurer verkauft, so daß ein Mittelpreis angestrebt wird. Doch kommen auch Zusätze vor, und diese sind lediglich Gips und Schwerspat, von welchen ersterer indessen meist nur auf die angeführte Weise durch die Fabrikationsmethode in die Farbe gelangt.

Ein Zusatz von Gips oder Schwerspat im Schweinfurtergrün läßt sich sehr leicht quantitativ auf die Weise ermitteln, daß man eine abgewogene geringe Menge der Farbe in einem Glase mit Ammoniakflüssigkeit übergießt und damit unter häufigem Umschütteln eine kurze Zeit in Berührung läßt. Hierbei löst sich die reine Farbe selbst vollkommen auf, während die obigen

Zusätze ungelöst zurückbleiben, so daß man sie auf einem gewogenen Filter sammeln und nach dem Auswaschen und Trocknen zur Wägung bringen kann.

Zuweilen entstehen etwas mehr gelbgrünliche Nüancen der Farbe, namentlich, wenn es bei ihrer Bildung an Essigsäure fehlt, was jedoch selten vorkommt, da die Grünspane gewöhnlich mehr als nötig davon enthalten. Dieselben sind weniger beliebt. Das Casselergrün ist eine ähnliche Farbe. Sie wird aber nicht auf diese Weise absichtlich hergestellt, weil die Darstellungsweise zu unsicher wäre. Man erhält sie vielmehr, indem man ein solches Grün mit einigen Prozenten zitronfarbigen Chromgelbs zusammenreibt, von dem man um so viel mehr anwendet, je gelblicher die Nüance ausfallen soll.

Schon beim Neuwiedergrün wurde erwähnt (S. 389), daß bei dieser Fabrikation wie bei derjenigen des Schweinfurtergrüns noch verwendbare Flüssigkeiten bleiben, nämlich die über den Grünen stehenden und abzulassenden Mutterlaugen, welche freie arsenige Säure, Essigsäure und aufgelöstes Schweinfurtergrün enthalten. Werden die Schweinfurtergrüne nach einer der angeführten Methoden aus Kupfervitriol und essigsaurem Natron hergestellt, so enthalten die Laugen außerdem noch schwefelsaures Natron, das sich gebildet hat, indem die Schwefelsäure des Kupfervitriols und das Natron zusammentreten, während auf der anderen Seite arsenige Säure und Essigsäure sich mit dem Kupferoxyd vereinigten. Das schwefelsaure Natron bleibt dann passiv in der Flüssigkeit. Diese Laugen kann man daher zur Fabrikation von Neuwiedergrün verwerten, und zwar, da das Glaubersalz wegen seines neutralen Verhaltens nicht mit in Betracht kommt, wie einen verdünnten, arsenige Säure enthaltenden Essig. Die aus der Verwendung von 100 Tln. destillierten Grünspans resultierende Lauge kann man ansehen, als enthalte sie noch $^2/_3$ des Essigs oder der Essigsäure und 20 Tle. Arsenik, ebenso die von 136 Tln. essigsaurem Natron mit 125 Tln. Kupfervitriol verbleibende Lauge, während die Brühe von Grünen, zu welchen man nach obigem Verfahren 3. b) nur 40 Tle. Essigsäurehydrat als Essig oder essigsaures Natron angewendet hatte, als 20 Tle. Arsenik und 20 Tle. Essigsäurehydrat enthaltend betrachtet und wieder benutzt werden kann.

Aus den bei der arsenigen Säure angeführten Gründen werden die Einrichtungen zur Schweinfurtergrünfabrikation stets in luftigen Gebäuden angebracht, wo die Dämpfe, die beim Kochen des Arseniks mit Wasser und nach dem Zusammenlassen der Flüssigkeiten bis zum Erkalten sich fortwährend entwickeln, leicht abziehen können. Obwohl man sich vor dem Staube des Arseniks und der grünen Farben selbst, sowie vor dem Berühren der Flüssigkeit möglichst in acht nimmt und die Hände stets rein zu halten sucht, da sich unter die Fingernägel leicht grüne Farbe festsetzt; obwohl man ferner beim Sieben und Verpacken dieser Farben alle mögliche Vorsicht anwendet: so bleibt es doch nicht

aus, daß die Arbeiter nach und nach von der sogenannten Arsenikkrankheit befallen werden. Erfahrungsgemäß gibt es auch kein Mittel, der Krankheit vorzubeugen, welche mit Brennen zwischen den Beinen und an den Hoden beginnt, worauf letztere, ebenso wie die Vorhaut des männlichen Gliedes, eiternd werden. Auf dieselbe Art und gleichzeitig entsteht ein Brennen und nachher ein Ausschlag um die Nasenwurzel und Nasenlöcher herum. Hält man sich dann nicht von dieser Arbeit entfernt, so kann man bald nicht mehr gehen aus dem Grunde, weil der Schmerz zwischen den Beinen und Hoden durch die Reibung bei der Bewegung unerträglich wird. Die Krankheit hat übrigens keine bösen Folgen nach sich, und wenn man sich 3 bis 4 Wochen von der in Rede stehenden Arbeit entfernt hält, so heilen die Wunden ohne alles Zutun zu, ohne Narbe oder Nachteil zu hinterlassen. In Fabriken wechselt man also rechtzeitig mit den Arbeitern in dieser Branche ab, und die Erscheinung verursacht dann keine weiteren Unannehmlichkeiten.

Die Farben, die auf diese Art dargestellt werden und unter obigen verschiedenen Namen im Handel vorkommen, ebenso das Neuwiedergrün, weniger das Mineralgrün, sind natürlich giftig, die ersteren noch mehr, da sie oft freie arsenige Säure enthalten, die bei der Bereitung mit niederfallen kann. Sehr leidige Zufälle und Umstände können aus ihrer rücksichtslosen oder unvorsichtigen Anwendung hervorgehen, wovon ich folgendes Exempel anführen will. Ich trug nämlich einige Zeit eine Mütze mit inwendig grün lackiertem Lederschilde, ebenso befand sich inwendig um die Mütze herum als Futter ein schmaler Streifen dieses Leders, das beim Aufsetzen das Haar und die freie Stirn berührte. An dieser bildeten sich in kurzer Zeit sehr schmerzhafte und eiternde Knoten, von denen ich bald einsah, daß sie von der arsenigsäurehaltigen Farbe des Futters herrührten. Sie verschwanden nach kurzer Zeit, als ich die Mütze ablegte, kamen aber wieder zurück, als ich dieselbe Mütze zum Versuche und zur Konstatierung der Wirkung der Farbe noch einmal in Gebrauch nahm.

Alle die oben genannten Farben lassen sich als Öl- und Wasserfarben gebrauchen, sind aber um so schwerer zerreiblich, je grobkörniger und dunkler sie sind, decken in Öl nicht besonders, trocknen aber ziemlich gut. Die Farben stehen sehr gut gegen Luft und Licht, werden aber durch schweflige Ausdünstungen gebräunt. Auf frischem Kalk lassen sie sich nicht anwenden, denn der Ätzkalk entzieht ihnen die Essigsäure, und es bleibt gelbgrünes arsenigsaures Kupferoxyd zurück, welches keine angenehme Farbe und wenig Feuer besitzt.

Ihr Verhalten gegen Ätzammoniak, in dem sie sich mit blauer Farbe auflösen, läßt sie leicht von solchen grünen Farben unterscheiden, welche keine Kupferfarben sind. Von anderen Kupferfarben aber unterscheiden sie sich schon im Äußern durch die außerordentliche Lebhaftigkeit und den Glanz ihrer Farbe so auffallend, daß eine Verwechslung kaum möglich ist.

6. Scheelsches Grün.

Ich habe schon bemerkt (S. 391), daß das Mineralgrün in dem Lande, wo Scheele lebte, diesen Namen führt. In Deutschland kommt ein anderes Grün unter diesem Namen vor und zwar von verschiedener Farbe, so daß kaum ausgemacht ist, was man gegenwärtig unter Scheelschem Grün versteht. Diejenige Sorte grüner Farbe, die ich am meisten in Deutschland unter dieser Benennung angetroffen habe, wird so dargestellt, daß man eine kochende Auflösung von 50 kg eisenfreiem Kupfervitriol und eine kochende Auflösung von 45 kg guter calcinierter Pottasche, in welcher eine große Menge Arsenik aufgelöst ist, gewöhnlich 33 Proz. von der Menge des Kupfervitriols, unter Umrühren zusammengießt. Den hellgrünen Niederschlag wäscht man einige Male aus und trocknet ihn dann in unregelmäßigen oder gepreßten Stücken. Die Farbe ist sehr deckend und als Öl-, Wasser- und Kalkfarbe verwendbar.

7. Mitisgrün, Papageigrün.

Unter den vorstehenden Bezeichnungen kommen, neuerdings zwar seltener, nicht allein gelblichere oder weniger gelungene Sorten von Schweinfurtergrün vor, sondern auch eigene Gemenge von dem vorhergehenden Scheelschen Grün und Schweinfurtergrün. Zur Herstellung solcher Gemische wird jedes der Grüne für sich bereitet, das Scheelsche Grün gut ausgewässert und dann mit Schweinfurtergrün gemengt, bis das erhaltene Grün die rechte Nüance hat. Wird es an und für sich nicht hart genug, so mengt man es mit dünnem Leimwasser an und trocknet hierauf. Für einen geschickten Maler sind diese Grüne ganz entbehrlich. Sie verhalten sich bei ihrer Anwendung natürlich ganz wie die einzelnen Bestandteile, also wie die Grüne, woraus sie gemischt worden sind.

8. „Giftfreie Grüne“. Kupfergrüne.

Seitdem das Guignetsche Grün erfunden ist und, wie unten angeführt werden wird, unter verschiedenen Namen und verschieden nüanciert im Handel vorkommt, können folgende Farben nicht mehr damit konkurrieren, weil sie sich weder in so schönen Nüancen herstellen lassen, noch billiger sind, abgesehen davon, daß man diese Farben eben auch nur relativ „giftfrei“, nämlich nur aus dem Grunde so nennen kann, weil sie keinen Arsenik enthalten. Diese sind:

a) Elsners Grün.

Unter dem Namen „giftfreies Grün“ kommt, nachdem auf die gefährliche Anwendung der arsenikhaltigen Grüne seitens mehrerer Regierungen aufmerksam gemacht und in mehreren Ländern dieselben ganz verboten sind, eine grüne Farbe in den Handel, die zwar arsenikfrei ist, aber aus einer Kupfer-

farbe besteht. Es gibt davon verschiedene Nüancen, von Blaugrün bis Gelbgrün; sie können sich freilich an Schönheit noch lange nicht mit den feurigen arsenikhaltigen Farben messen, doch muß man gestehen, daß die Nüancen gut sind und viel feuriger, als die der grünen Ultramarine.

Das Grün kann erhalten werden, wenn man einerseits eine Kupfervitriollösung macht, andererseits eine Abkochung von Gelbholz, die man mit etwa 1 Proz. in Wasser gelöstem Leim vermischt und klären läßt. Man setzt der Kupfervitriollösung die geklärte Gelbholzabkochung zu, versetzt das Gemisch mit 10 bis 12 Proz. Zinnsalz, fällt alsdann mit einer Kali- oder Natronlauge, bis alles Kupfer gefällt ist, und bläut schließlich mit Ätzlauge etwas nach. Das Grün wird beim Trocknen noch ein wenig bläulicher. Je mehr Gelbholzabkochung man anwendet, desto gelblicher wird das Grün.

Man kann die Nüance beliebig und viel sicherer erreichen, wenn man mit dem Gelbholze erst einen gelben Lack unter Anwendung von Zinnsalz und Kali bereitet. Andererseits bereitet man Bremerblau und wäscht dasselbe gleichwie den gelben Lack aus. Man mischt alsdann von dem gelben Lacke so lange zum Bremerblau, beide in Wasser aufgerührt, bis die gewünschte Nüance erreicht ist, worauf man noch einmal entwässert, abfiltriert und trocknet. Diese Farbe ist indessen sehr empfindlich, zwar nicht gegen das Licht, aber gegen Feuchtigkeit und schwefelhaltige Dünste; sie läßt sich als Kalk- und Wasserfarbe benutzen; in Öl dunkelt sie sehr nach und ist sehr gut, eine Eigenschaft, die sie vom Bremerblau, das sie enthält, bekommen hat.

b) Zinn-Kupfergrün. Genteles Grün.

Ein Grün, das nur eine bestimmte stets gleiche Nüance hat und sich jedenfalls mit den vorhergehenden giftfreien Grünen in jeder Beziehung messen kann, ist das sogenannte zinnsaure Kupferoxyd, welches man auf verschiedene Weise herstellen kann.

1. Löst man 125 Tle. Kupfervitriol auf und setzt dazu eine Lösung von 59 Tln. metallischem Zinn in so viel Salpetersalzsäure, als zur Auflösung nötig ist, fällt alsdann mit Natronlauge, bis in der gemischten obigen Lösung kein Niederschlag mehr erfolgt, so erhält man eine grüne Verbindung, die nur auszuwaschen und zu trocknen ist.

2. Man bereitet sich zinnsaures Natron oder Zinnoxyd-Natron auf die Weise, daß man 100 Tle. salpetersaures Natron mit 59 Tln. metallischem Zinn glüht, was in guten hessischen Tiegeln erfolgen muß, wobei eine geringe Verpuffung eintritt, löst dann die geglühte Masse in verdünnter Natronlauge auf, läßt sie klären und verdünnt mit Wasser. Nachher fällt man mit dieser Lösung eine kalte Lösung von Kupfervitriol, wobei man einen rotgelben Niederschlag erhält, der nach und nach beim Auswaschen und Trocknen schön grün

wird, und dieselbe Verbindung ist, wie die bei dem vorigen Verfahren gewonnene. Nach dieser Methode erhält man das Grün weit billiger.

3. Löst man 59 Tle. metallisches Zinn in Salzsäure, wovon man nur so viel anwendet, als gerade nötig ist; bringt man alsdann diese Lösung in die von 125 Tln. Kupfervitriol, so erhält man einen ganz weißen ungefärbten Niederschlag von zinnsaurem Kupferoxydul (die Zusammensetzung dieser Verbindung ist noch nicht untersucht), welcher nach und nach grün wird. Einmal erhielt ich bei Anwendung von basisch salpetersaurem Kupferoxyd einen blauen Niederschlag, der ebenfalls nachher schön grün wurde. Auch diese Grüne würden sich nach dem Auswaschen noch mit Bremerblau ins Blaue nüancieren lassen und dadurch gewiß feuriger werden, als die Gemische mit gelben Lacken.

c) Kuhlmanns Grün.

Dasselbe stellt ein basisches Kupferchlorid dar und wird dargestellt durch Erhitzen von 2 Äquivalentgewichten Kalk mit 3 Äquivalentgewichten Kupferchlorid, wobei das letztere stets im Überschuß vorhanden sein muß. Seiner Nüance nach gleicht das Kuhlmanns Grün fast gänzlich dem Schweinfurter Grün und besitzt auch die Eigenschaft des letzteren, den Farbenton bei künstlichem Licht beizuhalten. Allerdings ist die Farbe im allgemeinen eine weniger reine, als die des Schweinfurtergrüns, doch besitzt sie vor diesem die Vorteile der größeren Haltbarkeit, Billigkeit und geringeren Giftigkeit.

d) Casselmanns Grün.

Hinsichtlich des Feuerglanzes kommt diese Farbe dem Schweinfurtergrün am nächsten. Sie besteht aus einer basischen Kupfersulfatverbindung, ungefähr von der Zusammensetzung

$$CuSO_4 + 3\,Cu(OH)_2 + 4\,H_2O,$$

und wird dargestellt aus 4 Äq.-Gew. Kupfervitriol und 3 Äq.-Gew. Natriumacetat. Die Lösungen beider Salze werden bis auf 100° erhitzt und bei dieser Temperatur schnell zusammengegossen. Der Niederschlag kann vorsichtig mit verdünnter Natronlauge behandelt werden, wodurch die Farbe noch feuriger wird; bei allzulanger Einwirkungsdauer entsteht jedoch ein unschöner bläulicher Farbton.

e) Erdgrün, Verdeter.

Es wird eine Aufschlämmung von Kreide oder Kalkmilch in Wasser bereitet und in dieselbe eine Lösung von Kupfernitrat eingegossen; nach einigem Umrühren wird absitzen gelassen, die klare Flüssigkeit abgezogen und neuerdings Kupfernitrat hinzugefügt. Dies wird so lange wiederholt, bis die gewünschte Nüance erreicht ist. Als Ölfarbe wird Verdeter bald schwarz, als Wasserfarbe mißfarbig, doch eignet er sich gut für den Tapetendruck.

f) Erlauer Grün.

Man löst 100 kg Kupfervitriol und 30 kg Kochsalz in kaltem Wasser auf und läßt behufs Abklärung stehen. Dann schlämmt man 40 kg Wienerkalk mit Wasser auf und passiert durch ein feines Sieb. In diese Kalkmilch wird nun die Kupfersalzlösung unter Umrühren einfließen gelassen und der Niederschlag absitzen gelassen, worauf er dreimal mit reinem Wasser ausgesüßt wird. In den Niederschlag wird alsdann eine Lösung von 10 kg normalem Kaliumchromat vorsichtig eingerührt, bis eine durchaus innige Mischung erzielt wird, worauf die Masse dreimal ausgewässert wird. Die Handelssorten stellt man dar durch Vermischen mit Schwerspat oder Wienerweiß, auch Schlämmkreide (20 bis 80 Tle.).

g) Bolleys Grün, Borkupfergrün.

Dasselbe stellt borsaures Kupfer dar und wird dargestellt durch Ausfällung in der Kälte von 20 kg Kupfervitriol mit 30 kg Borax; der blaßgrüne Niederschlag wird mit kaltem Wasser ausgewaschen und bei sehr mäßiger Temperatur getrocknet, weil sonst eine Zersetzung stattfindet. Hingegen kann der Niederschlag, aus dem alles Wasser entfernt worden ist, selbst bis zum starken Glühen erhitzt werden. Je nach der Glühtemperatur erhält man verschiedene Nüancen der Farbe; nachdem die dem Tiegel entnommene Probe die gewünschte Nüance zeigt, wird der Tiegelinhalt rasch abgekühlt. Die Farbe eignet sich als Öl- und Porzellanfarbe.

h) Ägyptisch Blau

ist ein Kupfersilikat und stellt eine blaßgrüne Farbe dar, die starke Glühhitze verträgt, ohne sich zu verändern. 7 kg weißer Quarzsand, 1,5 kg Kupferoxyd, 2,5 kg Kreide und 600 g Soda werden zusammengeschmolzen, bis die Glasbildung vollendet ist, worauf die Masse in Wasser gegossen, gemahlen und geschlämmt wird.

B. Grüne Chromoxydfarben.

1. Chromgrün. Chromoxyd, Cr_2O_3.

Die Benennung Chromgrün wird in neuerer Zeit sowohl im Farbenhandel wie seitens der Farbenfabriken vielfach mißbräuchlich angewendet. Dieser Name bezeichnet ursprünglich und in seiner richtigen Bedeutung lediglich das Chromoxyd, während tatsächlich und in durchaus ungerechtfertigter Weise auch die grünen Gemische von Blau mit Chromgelb verschiedener Nüance, sowie andere grüne Farben abweichender Zusammensetzung als „Chromgrün“ bezeichnet werden.

Das eigentliche Chromgrün besteht aus Chromoxyd: Cr_2O_3, das an der Luft, am Lichte und im Feuer, sowie in Säuren, sogar den stärksten, unveränderlich ist. Seine Farbe ist jedoch nicht glänzend, vielmehr matt, etwas ins Graue gehend, und da das Chromoxyd noch dazu einen hohen Preis hat, so wird es selten von Malern, sondern meist nur bei Porzellandekoration und zwar hierbei aus dem Grunde angewendet, weil es feuerbeständig ist.

Zur Darstellung des Chromoxyds bedient man sich des doppelt-chromsauren Kalis als Rohmaterial, indem man diesem Salze Sauerstoff und Kali auf eine geeignete Weise entzieht, so daß nur die Verbindung Cr_2O_3 zurückbleibt. Es gibt mehrere Wege, diese Entziehung auszuführen.

a) Man glüht ein Gemenge von Kartoffelstärke oder mit Salzsäure ausgezogener Papiermasse von gemahlenem Holz (Holzstoff, Zellulose), welches beim Verbrennen nur eine Spur Asche, aus Kieselsäure bestehend, hinterlassen würde, mit rotem chromsaurem Kali und zwar 1 Tl. des letzteren mit $1/3$ Teil obiger Stoffe. Hierbei reduziert der Kohlenstoff der genannten organischen Stoffe die Chromsäure zu Chromoxyd unter gleichzeitiger Bildung von Kohlensäure, welche sich teils mit dem Kali vereinigt, teils aus der schmelzenden Masse entweicht:

$$2\,K_2Cr_2O_7 + 3\,C = 2\,Cr_2O_3 + 2\,K_2CO_3 + CO_2.$$

Das in Wasser lösliche kohlensaure Kali wird dann durch Auswaschen von dem unlöslichen Chromoxyd getrennt.

b) Man glüht ein inniges Gemenge von doppelt-chromsaurem Kali mit $1/4$ Tl. Schwefelblumen. Der Schwefel wirkt hier wie vorhin die Kohle unter Bildung von schwefelsaurem Kali:

$$K_2Cr_2O_7 + S = Cr_2O_3 + K_2SO_4.$$

Letzteres ist in Wasser löslich und kann daher ebenfalls vom Chromoxyd durch Auswaschen getrennt werden. Ein Überschuß von Schwefel entweicht bei fortgesetztem Glühen.

Das Glühen kann in beideu Fällen bei kleinerer Fabrikation in einem kleinen Schmelzofen und in hessischen Tiegeln erfolgen. Die Masse kommt zunächst in Fluß und wird, wenn die Reaktion vorüber ist, wieder fest, aber porös. Man nimmt dann die Tiegel aus dem Feuer. Die Masse läßt sich nach dem Erkalten leicht von den Tiegelwänden ablösen und wird dann in viel Wasser geworfen, um die Salze auszuziehen, wobei das Grün als feines Pulver zurückbleibt. Es ist zweckmäßig, das letztere nach dem Trocknen noch einmal zu glühen, um die etwa unverbrannt gebliebene Kohle nachträglich zu verbrennen oder abgeschiedenen Schwefel zu verjagen.

c) Man mischt saures chromsaures Kali mit $1/3$ Salmiak und erhitzt das Gemenge, das nach und nach in den Tiegel getragen wird. Die Reduk-

tion der Chromsäure bewirkt hier der im Ammoniak des Salmiaks enthaltene Wasserstoff:

$$K_2Cr_2O_7 + 2\,NH_4Cl = Cr_2O_3 + 2\,KCl + 4\,H_2O + N_2,$$

während Chlorkalium entsteht, das ebenso ausgewaschen werden kann, wie die bei den vorhergehenden Methoden gebildeten Salze. Bei diesem, wie bei den ersten beiden Verfahren muß natürlich das doppelt-chromsaure Kali zuvor pulverisiert werden, was bei größerem Bedarfe auf einem kleinen Kollergange geschehen kann. Als Salmiak kann der in Form eines Kristallmehles im Handel vorkommende benutzt werden.

Die Ausbeute aus 100 Tln. doppelt-chromsauren Kalis beträgt je nach der Reinheit des letzteren etwa 50 bis 53 Tle. Chromoxyd.

Es ist selbstverständlich, daß man sich zur Fabrikation des Chromoxyds nach einer der obigen Methoden im größeren Maßstabe zweckmäßig eines Flammofens von entsprechender Größe, und zwar am besten eines solchen bedient, wie er für Guignets Grün, dessen Gewinnung unten beschrieben wird, zur Anwendung gelangt.

Es gibt noch andere Wege, das Chromoxyd herzustellen, welche aber weder ein schöneres noch billigeres Produkt liefern als nach den obigen Verfahren. Man kann es z. B. gewinnen durch Glühen des aus Chromoxydsalzen mit Alkalien gefällten Chromoxydhydrats, erhält daraus aber nur ein unansehnliches Chromoxyd.

Eine wichtige und schöne grüne Farbe ist das wasserhaltige Chromoxyd, das Chromoxydhydrat, welches jedoch auf besondere Weise bereitet sein muß. Denn bei der eben angeführten Fällung von Chromoxydsalzen mit Alkalien erhält man nur ein Hydrat von so wenig ansprechender blaugrüner Farbe, daß solches als Malerfarbe gar keine Anwendung findet. Dagegen läßt sich mittels einer anderen nachfolgend zu beschreibenden Methode ein Chromoxydhydrat herstellen, welches eine sehr schöne Farbe hat und unter verschiedenen Namen teils rein, teils durch Zusätze nüanciert im Handel vorkommt.

2. Guignetsgrün. Vert virginal. Vert Peletier. Mittlersgrün. Smaragdgrün. Chromoxydhydrate.

Guignetsgrün ist nach einer besonderen Methode erhaltenes Chromoxydhydrat und frei von nüancierenden Zusätzen.

Um es herzustellen, erhitzt man 1 Tl. pulverisiertes doppelt-chromsaures Kali mit 3 Tln. kristallisierter Borsäure zum dunkeln Rotglühen. Hierbei schäumt die Masse ungemein auf, erstarrt dann zu einem porösen, nach dem Erkalten schwarzgrünen Schwamme, den man mehrere Male mit heißem Wasser auskocht. Das Wasser löst dabei Borsäure und borsaures Kali auf, die wieder

zu Gute gemacht werden können, während das Chromoxydhydrat, veränderliche kleine Mengen Borsäure enthaltend, zurückbleibt. Dieses Chromoxydhydrat ist die hier in Rede stehende Farbe.

Der chemische Vorgang beim Schmelzprozeß scheint nach folgendem Schema zu verlaufen:

$$K_2Cr_2O_7 + 16\,H_3BO_3 = Cr_2(B_4O_7)_3 + K_2B_4O_7 + 3\,O + 24\,H_2O.$$

Das Chromtetraborat zerfällt bei der Behandlung mit Wasser in Chromoxytetrahydrat (Guignetsgrün) und Borsäure nach der Gleichung:

$$Cr_2(B_4O_7)_3 + 20\,H_2O = Cr_2O(OH)_4 + 12\,H_3BO_3.$$

Man kann zwar versuchsweise die Operation im kleinen in einem Porzellan- oder Tontiegel vornehmen, wobei sie sehr gut gelingt; aber ansehnliche Mengen lassen sich so nicht erzeugen wegen des Aufschäumens der Mischung, die schon in kleiner Menge beim Erhitzen den ganzen Raum des Tiegels erfüllen würde.

Zur Fabrikation von Guignetsgrün benutzt man daher einen besonderen für diesen speziellen Zweck konstruierten und nur für den letzteren in Gebrauch zu nehmenden Flammofen. Nachdem dieser Ofen bis zur geeigneten Temperatur erhitzt ist, wird die obige Mischung in denselben eingetragen. Sie schmilzt dann, bläht sich auf und wird, wenn sie dunkel rotglühend geworden ist, herausgestochen. Hierauf wird der Ofen mit neuer Mischung beschickt und dieses Verfahren im ununterbrochen fortlaufenden Betriebe nach Bedürfnis wiederholt.

Zum Auskochen kann man sich sowohl kupferner Kessel, aber besser hölzerner Kufen bedienen, in die man längere Zeit einen Dampfstrom zu leiten hat. Bei methodischem und ökonomischem Betriebe der Fabrikation verwendet man aus unten näher zu erörternden Gründen nicht mehr Wasser, als unbedingt erforderlich ist. Die erste konzentrierte Lauge wird gesammelt, die zweite Lauge von neu aufgegebenem Wasser verwendet man statt Wasser zu neuen Abkochungen frischer Schmelzen usw.

Es ist nämlich bei dem ziemlich hohen Preise der Borsäure wichtig, daß man möglichst viel davon wieder gewinnt. Die Borsäure ist teils in freiem Zustande, teils gebunden an Kali in den wässerigen Auskochungen der Schmelze enthalten. Wenn diese Laugen hinreichend konzentriert sind, so versetzt man sie in kupfernen oder hölzernen Gefäßen mit einem Überschuß von Salzsäure, welche auch die an das Kali gebundene Borsäure freimacht, die dann in der Kälte in weißen Blättchen auskristallisiert. Man begnügt sich mit diesen Borsäurekristallisationen und nur in wenigen Fällen wird es sich lohnen, auch die in der Mutterlauge enthaltene Borsäure, sowie das durch den Salzsäurezusatz gebildete Chlorkalium noch zu verwerten, es sei denn, daß die Darstellung der

Farbe in einer chemischen Fabrik erfolgt, welche die unmittelbare Anwendung solcher Laugen zu anderen Zwecken ermöglicht, z. B. die Verwertung der bemerkten Chlorkaliumlauge zur Alaungewinnung.

Guignetsgrün ist ein sehr feuriges dunkles Grün, wie es in ähnlicher Nüance und mit gleichem Feuer durch Mischung von Gelb und Blau nicht hergestellt werden kann. 100 Tle. doppeltchromsaures Kali liefern 63 bis 65 Grün je nach dem Borsäuregehalt des letzteren, der nicht leicht ganz zu beseitigen ist. Es löst sich weder in Mineralsäuren noch in Alkali, ist daher sehr beständig. Aber beim Glühen nimmt es durch Verlust seines Hydratwassers die viel mattere Farbe des gewöhnlichen, auch auf andere oben beschriebene Weise zu gewinnenden Chromoxyds an. Durch Schmelzen mit Salpeter im Porzellantiegel löst es sich leicht zu chromsaurem Kali auf wie andere Chromoxyde. An Luft und Licht ist es völlig unveränderlich.

Als Malerfarbe hat es im ursprünglichen, unvermischten Zustande weniger Wert, denn es deckt nicht gut vermöge seiner kristallinischen Eigenschaft. Dagegen wird Guignetsgrün zum Tapetendruck und zum Druck auf Kattun viel verwandt.

Mischt man es mit Permanentweiß, so wird seine Deckkraft viel größer, aber seine Farbe geht dabei ins Bläulichgraue über. Setzt man jedoch nun ein feuriges Gelb hinzu, so kann die Farbe in schöne und rein grüne Nüancen verwandelt werden, die dem Schweinfurtergrün sehr nahe kommen und die sich namentlich sehr gut für Tapetendruck eignen.

3. Viktoriagrüne.

Unter diesem Namen kommt Guignetsgrün im Handel als giftfreies Grün vor, mit der Angabe, „frei von Eisen, Kupfer und Blei", in sehr verschiedenen Nüancen. Diese Grüne werden in vorzüglicher Schönheit von einigen Mineralfarbenfabriken sowohl in trockenem Zustande als en pâte dargestellt und ausgeboten. Es sind Nüancen darunter, die mit dem Schweinfurtergrün an Schönheit wetteifern.

Nach meinen Untersuchungen sind alle diese Farben Gemenge, enthaltend Guignetsgrün, feingemahlenen Schwerspat oder aber Permanentweiß, und endlich solche Zinkgelbe, wie sie auf früher (S. 207) angegebene Weise durch Fällung von Gemischen aus Chlorzink und Chlorcalcium mit neutralem chromsaurem Kali oder Kalinatron erhalten werden und welche im wesentlichen aus chromsaurem Zinkoxydkalk mit Gehalt von chromsaurem Zinkoxydkali bestehen.

Vermöge dieser Zusammensetzung, welche die Darstellung eines großen Sortiments erlaubt, verhalten sich die in Rede stehenden Farben daher gegen Reagenzien wie folgt:

Digeriert man eine derartige Farbe mit Wasser, so färbt es sich gelb, indem etwas chromsaurer Zinkoxydkalk und Zinkoxydkali gelöst wird. Ätznatronlauge zieht Chromsäure aus und fällt nun aus Bleizuckerlösung basisch-chromsaures Bleioxyd. Schwefelsäure, welche das Zinkoxyd auflöst und die Chromsäure auch aus dem chromsauren Kalk frei macht, gibt die sehr rotgelbe Lösung der Chromsäure, welche mit Ätznatronlauge im Überschuß und dann mit Schwefelnatrium versetzt, einen durch die Flüssigkeit gelb erscheinenden weißen Niederschlag von Schwefelzink gibt, der auf dem Filter bleibt, während die Flüssigkeit noch gelb abläuft, wenn nicht zu viel Schwefelnatrium zugesetzt ist, wodurch sonst die Chromsäure reduziert wird. Chromoxyd und schwefelsaurer Baryt werden in der Farbe wie folgt nachgewiesen.

Nach dem Digerieren der Farbe mit Salzsäure, wodurch Zinkoxyd, Kalk bzw. Kali, sowie die Chromsäure gelöst und entfernt werden, enthält der verbleibende Rückstand nur noch Guignetsgrün und schwefelsauren Baryt. Glüht man diesen Rückstand mit Kalisalpeter und behandelt die geglühte Masse mit Wasser, so wird das aus dem Chromoxyd mit Salpeter gebildete chromsaure Kali aufgelöst, während gleichzeitig entstandener chromsaurer Baryt zurückbleibt. Durch Digerieren des letzteren Rückstandes mit Schwefelsäure und Wägung des so erhaltenen ausgewaschenen und getrockneten schwefelsauren Baryts kann schließlich die Menge des letzteren bestimmt werden.

Dieses Verhalten der Farben bestätigt die oben gemachte Angabe, daß die fraglichen Grüne im wesentlichen aus Guignetsgrün, schwefelsaurem Baryt und Zinkgelb (chromsaurem Zinkoxydkalk mit etwas Zinkoxydkali) bestehen. Ihre Nüance ins Gelbgrüne beruht auf dem Gehalte an Zinkgelb und ihre Tiefe bei derselben Nüance auf dem Zusatze von Schwerspat oder Permanentweiß, mit dessen Menge die Tiefe abnimmt.

Nach meinen Versuchen kann das pikrinsaure Tonerdezinkoxyd den chromsauren Zinkoxydkalk sehr gut ersetzen. Die Farben erhalten dadurch wenn nicht ein größeres, doch ein ebensolches Feuer.

4. Permanentgrün.

Das im Handel vorkommende Permanentgrün hat alle Eigenschaften der vorher aufgeführten Viktoriagrüne und wird ebenso von mehreren Fabriken dargestellt. Die blaugrünen Sorten sind Guignetsgrüne ohne andere Zusätze als nur von schwefelsaurem Baryt. Die gelblichgrünen Sorten, wovon keine soweit ins Gelbliche geht wie bei den Viktoriagrünen, haben dieselben Beimischungen von Zinkgelb wie die Viktoriagrüne. Sie verhalten sich daher bei gleicher Behandlung auf dieselbe Weise.

5. Nürnbergergrüne.

Nürnbergergrüne, „frei von Kupfer, Blei und Arsenik“, sind ebensolche Grüne und werden von einigen Mineralfarbenfabriken in den Handel gebracht sowohl unter obigem Namen, als auch mit der Bezeichnung Viktoriagrün. Aber diese Fabriken führen unter dem Namen Permanentgrün zugleich ein Sortiment Grüne, „frei von Kupfer und Arsenik, haltbar in Licht und Sonne“, und dieses sind Gemenge von Guignetsgrün, gemischt mit Chromgelb und Schwerspat, um sie zu nüancieren.

Was nun die Bezeichnung „giftfreie Grüne“ für die unter 3 bis 5 angeführten Grüne betrifft, so ist dieselbe keineswegs zutreffend, denn die darin enthaltenen Zinkgelbe, wie chromsaurer Zinkoxydkalk usw., sind in der Tat giftige Verbindungen, wenn man sie verzehren wollte, was ja aber ebensowenig bei diesen wie bei den blei- und kupferhaltigen Farben die Absicht sein kann.

Mittlersgrüne sind ebensolche nüancierte Gemenge wie 3, 4 und 5.

6. Arnaudsgrün.

Man vermischt 128 kg kristallisiertes normales Ammoniumphosphat und 149 kg Kaliumbichromat entweder in Form von feinen Pulvern oder in Form von höchst konzentrierten Lösungen, die man nach den Versuchen noch weiter eindampft, so daß beim Erkalten eine starre Masse entsteht. Dieselbe wird nun auf 170 bis 180° erhitzt, wobei sie erweicht und teigig wird, dann sich plötzlich aufbläht und die Farbe verändert; man fährt mit dem Erhitzen noch eine halbe Stunde fort mit der Vorsichtsmaßregel, daß die Hitze 200° nicht übersteigt, weil hierbei die grüne Farbe in eine braune übergehen würde. Nachdem die richtige grüne Nüance erreicht ist, behandelt man die Masse mit heißem Wasser und erhält so ein fein verteiltes Chromoxyd von schöner grüner Nüance. Wird dasselbe bei 160° getrocknet und dann in Glasröhren erhitzt, so gibt es Wasser ab, schwärzt sich aber nicht wie das Guignetsgrün, sondern wird violettrot, dann beim Erkalten grau und schließlich grün. Diese letztere grüne Nüance ist jedoch von der vor dem Erhitzen wesentlich verschieden. Bezüglich der Schönheit der Nüance unterscheidet sich diese Farbe kaum von dem Schweinfurtergrün, verändert ihren Ton bei künstlichem Licht ebenfalls nicht und ist gegen Schwefelwasserstoff beständig. Sie ist sowohl als Öl- wie als Wasserfarbe anwendbar.

7. Schnitzersgrün.

Wie das Arnaudsgrün, so ist auch dieses Grün ein metaphosphorsaures Chromoxyd. Es wird dargestellt, indem man 15 kg Kaliumbichromat schmilzt, dann 36 kg kristallisiertes Natriumphosphat und 6 kg Weinsäure hinzufügt. Hierbei erfolgt ein lebhaftes Aufbrausen und die gelbe

Farbe geht in Gelbgrün, dann in Braun über; der Rückstand wird nunmehr mit soviel konzentrierter Salzsäure behandelt, daß sich die grüne Farbe entwickelt. Die Masse wird zum Schluß mit kochendem Wasser ausgelaugt.

8. Plessysgrün.

Dasselbe kann zu einem wesentlich billigeren Preise dargestellt werden als die beiden vorher beschriebenen. Man löst 1 kg Kaliumbichromat in 10 kg siedendem Wasser, fügt 3 Liter Calciumphosphatlösung und darauf $^1/_2$ kg Zucker hinzu. Die Calciumphosphatlösung soll im Liter 65 g Phosphorsäure enthalten. Der erhaltene Niederschlag ist ein Gemisch von Chromphosphat, Chromoxydhydrat und Kaliumphosphat.

9. Chromoxydfarben verschiedener Zusammensetzung.

Es gibt noch eine Menge Vorschriften, um grünes Chromoxyd herzustellen, das jedoch nicht so schön wird, wie nach den erwähnten Methoden.

Man teigt z. B. 3 kg Kaliumbichromat mit 2 kg Salmiak und etwas Wasser zu einem Brei an, läßt austrocknen und glüht bei Rotgluthitze, wässert aus und trocknet.

Nach Marian werden 4 kg Bichromat mit 1 kg Kartoffelstärke gemischt, geglüht, mit Wasser ausgezogen und nochmals geglüht. Für dunkleres Grün ersetzt man einen Teil der Stärke durch Salmiak oder Schwefel.

Man kann auch ausschließlich auf nassem Wege ein Chromoxyd von sehr reiner, dem Guignetsgrün ähnlicher Nüance herstellen, wenn man es sehr langsam zur Ausfällung bringt, z. B. mittels unlöslicher oder weniger löslicher Hydrate, kohlensaurer Metalloxyde, Schwefelmetalle u. dgl. Das Chromsalz (die grüne Modifikation) wird auf etwa 8 bis 10° abgekühlt und nach und nach mit gelatinösem Tonerdehydrat bzw. Zinkoxydhydrat, Zinkcarbonat, Schwefelzink usw. versetzt. Die Ausscheidung des Chromoxydhydrates findet allmählich statt und kann durch Erwärmen unterstützt werden.

Bei allen Methoden, welche das Bichromat als Ausgangsmaterial für die Darstellung von Chromoxydfarben benutzen, ist es von großer Wichtigkeit, daß das Bichromat völlig eisenfrei sei. Das aus eisenhaltigem Bichromat erhaltene Grün ist schmutzig schwarzgrün. Es ist übrigens nicht schwer, das käufliche Bichromat, dessen Eisengehalt festgestellt worden ist, durch Umkristallisieren zu reinigen. Man stellt eine kochendheiße, gesättigte Lösung desselben dar, filtriert sie rasch und kühlt unter ständigem Rühren so rasch wie möglich ab; das erhaltene Kristallmehl wird abfiltriert und abtropfen gelassen oder gepreßt, worauf es mit etwas kaltem Wasser gewaschen wird, so daß die Mutterlauge verdrängt wird.

Um das Chromoxyd, welches infolge des Eisengehaltes schwärzlich gefärbt ist, rein grün zu erhalten, wird es mit verdünnter Salzsäure (1 : 1) behandelt, welche das Eisenoxyd, selbst wenn es geglüht worden ist, allmählich auflöst. Man läßt das unreine Chromoxyd einige Tage mit aus gleichen Teilen Salzsäure und Wasser bereiteter Säure stehen, filtriert ab und wäscht mit Wasser.

Die erwähnten Chromoxydfarben besitzen eine schöne Nüance mit schwach gelblichem Stich, decken gut und sind sehr luft- und lichtbeständig. Sie können sowohl als Öl- wie als Wasserfarbe verwendet werden. Die Prüfung der Chromgrüne erfolgt außer auf ihre Deckkraft, Feinheit usw. hauptsächlich in bezug auf ihre Reinheit. Beim Kochen mit verdünnter Salzsäure dürfen sie keine gelbe Lösung ergeben, weil dies auf die Gegenwart von Chromgelb hinweist. Ebensowenig darf das reine Chromgrün seine Farbe beim Kochen mit Ätzkali ändern; die abfiltrierte alkalische Flüssigkeit wird einesteils mit Essigsäure übersättigt, wobei, wenn Chromgelb zugegen ist, eine gelbe Fällung entsteht, andernteils mit Salzsäure und Eisenchlorid versetzt, die bei Verunreinigung durch Berlinerblau eine blaue Färbung bzw. Niederschlag hervorrufen.

C. Kobaltgrüne.

1. Rinmannsgrün. Kobaltoxyd-Zinkoxyd.

Diese Farbe wird hauptsächlich als Nebenprodukt bei der Nickelgewinnung aus kobalt- und nickelhaltigen Kupfererzen dargestellt, deren Beschreibung hier übergangen werden kann. Von sonstigen Methoden mögen folgende angeführt werden.

Die besten Resultate erhält man, wenn man durch Ausfällung einer reinen Kobaltlösung erzieltes Kobaltcarbonat (1 bis $1^1/_2$ Tle.) mit Zinkoxyd (9 bis 10 Tle.) innig mischt und glüht. Für die Darstellung der Kobaltlösung bedient man sich zweckmäßig des Kobaltoxydes, wie es die sächsischen Blaufarbenwerke in sehr großer Reinheit auf den Markt bringen; man löst es in 3 Tln. konzentrierter Salzsäure, dampft zur Trockne ein, löst in 6 Tln. Wasser auf und leitet so lange Schwefelwasserstoff ein, als noch Niederschlag entsteht. Das Filtrat wird eingedampft, bis in 1 Liter Lösung 100 g Kobaltoxydul enthalten sind.

Man kann auch 1 Tl. Kobaltoxyd in Salzsäure lösen, 15 Tle. Alaun hinzufügen und dann 50 bis 100 Tle. Zinkoxyd hineinrühren; die Masse wird dann getrocknet und geglüht. Das Grün wird bei größerem Zinkoxydzusatz heller, nimmt aber gern eine sehr tiefe Farbe an, die durch größeren Tonerdezusatz gehoben wird.

Ein besonders schönes Grün wird erhalten, wenn man arsensaures Kobaltoxydul mit Zinkoxyd unter Zusatz von arseniger Säure glüht. Die arsenige Säure erfüllt den Zweck, eine zu hohe Temperatursteigerung zu verhüten, indem sie die Eigenschaft besitzt, bei verhältnismäßig niederer Temperatur zu verdampfen. Statt die Kobaltlösung mit arsensaurem Natron auszufällen, kann man zu demselben Zwecke Natriumphosphat benutzen. Wird dem Gemisch vor dem Glühen eine geringe Menge arseniger Säure zugesetzt, so erzielt man eine sehr glänzende grüne Farbe, die sich infolge ihrer lockeren und schwammigen Beschaffenheit leicht zerreiben läßt.

Es kommt häufig vor, daß bei der Darstellung von Rinmannsgrün ungleiche Stellen in der Glühmasse sich zeigen, die davon herrühren, daß die Mischung von Kobaltsalz und Zinkoxyd keine genügend innige geworden ist. Um dies zu verhüten, empfiehlt es sich, den nassen Weg zu wählen, indem man z. B. 50 kg Kobaltnitrat oder 25 kg Kobaltchlorid und 300 kg Zinkvitriol in 2500 kg Wasser löst und mittels Soda vollständig ausfällt. Der erhaltene Niederschlag, ein Gemisch von Kobalt- und Zinkoxydhydrat, wird getrocknet und geglüht. Statt Soda kann ganz oder zum Teil arsensaures oder phosphorsaures Natron verwendet werden. Mit Phosphatzusatz erreicht man einen mehr bläulichen Farbton.

Das eigentliche Rinmannsche Grün soll bestehen aus 88 Tln. Zinkoxyd und 12 Tln. Kobaltoxyd, würde also erhalten werden durch Glühen des Niederschlages aus einer Lösung von 320 Tln. Zinkvitriol und 140 Tln. Kobaltvitriol mit kohlensaurem Kali oder Natron.

Wenn man bei analytischer Trennung des Zinkoxyds vom Kobaltoxyd ein Zinkoxydhydrat erhält, in welchem noch eine Spur von Kobaltoxyd vorhanden ist, so nimmt das Gemisch beim Glühen eine herrliche hellgrüne Färbung an, welche zur Darstellung dieser Verbindung für Farbenzwecke einladet. Es ist mir aber nicht bekannt, ob auch Zinkweiß, mit wenig Kobaltsalz gemengt, dasselbe Resultat gibt, was vielleicht nicht der Fall ist, da das Zinkoxydhydrat beim Glühen gelb wird, nicht aber Zinkweiß.

Das Rinmannsgrün besitzt die wertvolle Eigenschaft, gegen äußere Einflüsse sehr widerstandsfähig zu sein. Bei seinem schönen Farbtone und guter Deckkraft verdient es größere Beachtung, als bisher geschehen ist.

2. Gellertsgrün.

Man geht hierbei von dem metallischen Kobalt aus, das man röstet und mit 4- bis 5fachem Gewicht Salpeter und 8- bis 10fachem Gewicht Zinkoxyd innig mischt und bei Rotglut glüht. Sowohl Kobalt wie Zinkoxyd müssen eisenfrei sein.

3. Koechlins Chromgrün. Türkisgrün. Chromoxyd-Tonerde-Kobaltoxyd.

Das Chromoxyd hat an und für sich eine, wie oben angeführt, unansehnliche Farbe. Glüht man aber ein inniges Gemenge von Tonerde und Chromoxyd, welches am besten aus schwefelsaurem Chromoxyd und Alaun in dem Verhältnisse gefällt wird, daß 40 Tle. Alaunerdehydrat, $Al(OH)_3$, und 20 Tle. Chromoxyd, $Cr(OH)_3$, entstehen und versetzt man dieses Hydratgemenge mit 20 Tln. kohlensaurem Kobaltoxydul, $CoCo_3$, so erhält man nach dem Glühen des Gemenges eine schöne grüne Farbe, die an Haltbarkeit alle anderen übertrifft, aber eigentlich mehr für die Porzellanmalerei benutzt wird, wo man sie mit den gewöhnlichen Flüssen versetzt.

Noch schöner erhält man die Farbe, wenn man dem Alaun und dem schwefelsauren Chromoxyd von vornherein das Kobaltsalz zufügt und dann mit kohlensaurem Natron fällt, den Niederschlag vollkommen auswässert, trocknet und dann glüht. Ich glaube jedoch nicht, daß diese sonst schöne und beständige Farbe jemals im großen für die gewöhnliche Malerei wird dargestellt werden. Denn die Rohmaterialien, die ziemlich komplizierte Manipulation der Gewinnung, dazu das Glühen usw. erfordern nicht unerheblichen Kosten- und Arbeitsaufwand, während die erzielte Farbe in der Tat doch nicht das Feuer des Guignetschen Grüns erreicht.

D. Mangangrüne.

1. Rosenstiels Grün.

Die Darstellung dieser schönen Farbe ist etwas schwierig und ergibt auch, je nach den Ausgangsmaterialien, ziemlich verschiedene Resultate. Das Mangangrün aus salpetersaurem Baryt zeigt z. B. eine nur geringe Haltbarkeit, dasjenige aus Ätzbaryt ist sehr widerstandsfähig. Rosenstiels Grün stellt eine mangansaure Barymverbindung dar und wird am einfachsten dargestellt, wenn man eine siedende Lösung von mangansaurem Kali mit Chlorbaryum ausfällt und den blauen Niederschlag nach dem Auswaschen und Trocknen, wobei er weiß wird, auf Porzellanplatten allmählich bis zur dunkeln Rotglut erhitzt. Das Glühen muß sehr vorsichtig geschehen, indem man statt des gesuchten Grün bei allzu starker Erhitzung infolge der eintretenden Reduktion ein Graubraun erhält.

Nach anderer Vorschrift werden 14 kg Manganoxyd, 80 kg Baryumnitrat und 6 kg Schwerspat innig gemischt und unter Luftzutritt geglüht. Die grüne Masse wird dann unter Wasserzufluß fein gemahlen.

Am schönsten erzielt man das Produkt nach Rosenstiels Vorschrift, wenn man rasch 4 kg Ätzbaryt, 2 kg feingepulvertes Baryumnitrat und 0,5 kg

künstlich dargestelltes Manganoxyd vermischt, anfeuchtet und bis zur dunkeln Rotglut erhitzt. Die Masse wird mit siedendem Wasser ausgelaugt und unter einer Glocke getrocknet, in welcher sich zwei Schalen, eine mit Schwefelsäure, die andere mit Ätzkalk befinden, die dazu dienen, die Luft trocken und frei von Kohlensäure zu erhalten. Je mehr man Ätzbaryt anwendet, desto blaustichiger wird das Grün. Um die Farbe grüner und dunkler zu machen, wird sie mit sehr verdünnter Salzsäure gekocht. Das Grün ist sehr beständig.

2. Böttgers Barytgrün.

Als Ausgangsprodukt dient für dieses Grün das mangansaure Kali, welches in der Weise dargestellt wird, daß man zu einem schmelzenden Gemisch von 2 kg Ätzkali und 1 kg Kaliumchlorat allmählich 2 kg sehr reinen Braunstein hinzufügt, die Masse dann zum schwachen Glühen bringt und die Schmelze mit kaltem Wasser auslaugt, in dem sie sich mit schön smaragdgrüner Farbe löst. Das mangansaure Kali wird mit der Lösung eines Barytsalzes vermischt, wobei ein schön violetter Niederschlag entsteht, der mit Wasser ausgewaschen und schnell mit Ätzbaryt verrieben wird. Die Masse wird nunmehr in einer Kupferschale unter ständigem Umrühren bis zur schwachen Rotglut erhitzt, wobei sie eine schön grüne Farbe annimmt, und dann mit kaltem Wasser ausgewaschen, bis die alkalische Reaktion aufhört.

3. Manganoxydulgrün.

Diese Farbe findet manchmal Anwendung zum Anstreichen von Metall. Mangansulfat wird mit Soda gefällt und der Niederschlag unter Luftabschluß geglüht. Dies wird in der Weise vorgenommen, daß man den Tiegel mit einem zweiten bedeckt, dessen Boden ausgebrochen wurde und der mit Kohle gefüllt ist; die beim Erkalten der Masse eindringende Luft ist genötigt, durch eine Schicht glühender Kohlen zu gehen und wird hierbei ihres Sauerstoffes beraubt.

E. Eisengrün.

Nach Wendt (D. R.-P. 38792) erhält man eine grüne Farbe, wenn man zu 15 kg Oxalsäure 1 kg gelbes Blutlaugensalz (kalt gesättigte Lösungen) hinzusetzt und das Gemisch auf dem Wasserbade erwärmt, bis die zuerst dunkelblaue Färbung deutlich meergrün geworden ist. Die meergrüne, undurchsichtige Masse wird in eine heiße, kalt gesättigte Lösung von 15 kg Eisensulfat eingegossen und das Ganze geschüttelt. Je nachdem die Mischung von Oxalsäure und gelbem Blutlaugensalz länger oder kürzer erwärmt wurde, wird die Nüance der nach dem Hineingießen in Eisensulfatlösung entstandenen grünen Fällung verschieden sein; sie schwankt zwischen blaugrün und gelbgrün. Man läßt er-

kalten, gießt die überstehende Flüssigkeit ab und filtriert. Der grüne Niederschlag wird auf dem Wasserbade getrocknet.

F. Gemischte Grüne.

Alle blauen und gelben Mineralfarben, wenn sie sich mischen lassen, ohne chemisch aufeinander einzuwirken, geben grüne Farben, nüanciert ins Gelbe oder Blaue, je nachdem eine dieser Farben mit ihrem Reflex vorwaltet. Ebenso lassen sich die an sich grünen Mineralfarben, wenn sie das Mischen ohne chemische Zersetzung ertragen, durch eine blaue Farbe ins Blaugrüne, durch gelbe Farben ins Gelbgrüne nüancieren. Da den Vorteil des Mischens indes verständige Konsumenten selbst zu benutzen verstehen, so werden nur wenige, nämlich nur die nachstehend aufgeführten Gattungen gemischter Farben in den Farbenfabriken selbst bereitet und fertig in den Handel gebracht. Es sind einmal die schon oben besprochenen Grüne aus Guignetsgrün, das Viktoriagrün, Permanentgrün und die Nürnbergergrüne, sodann die aus den verschiedenen Sorten von Chromgelben durch Mischung mit Pariserblau hergestellten Grüne, und endlich die Zinkgrüne, welche aus Zinkgelb und Pariserblau gemischt werden. Die aus gelben Lacken und Blau hergestellten Grüne gehören zu den Lackfarben. Demnach sind hier nur die aus Chromgelb und Zinkgelb hervorgehenden Grüne abzuhandeln, da von den übrigen gemischten Grünen schon die Rede war.

1. Gemischte Chromgelbgrüne.

Chromgrüne, Ölgrüne, Zinnobergrüne, grüne Zinnober, helle und dunkle Laubgrüne, Moosgrüne, Seidengrüne, Bronzegrüne, Deckgrüne und Chromgrünextrakt, Smaragdgrüne sind die Namen solcher gemischten Farben, welche man teils aus Unkenntnis der Bestandteile, teils aus Heimlichtuerei und Gewinnsucht, teils zur Bezeichnung der besonderen grünen Nüance diesen gemischten Grünen gegeben hat.

Zu ihrer Darstellung werden ausschließlich die schon abgehandelten folgenden Materialien angewendet.

1. Pariserblau. Man verwendet es entweder ohne vorgängiges Trocknen frisch und wasserhaltig, oder, falls man es nicht selbst darstellt, im getrockneten Zustande. Zu reinen Grünen, Seidengrünen, welche keinen Stich in eine andere Farbe besitzen und von möglichst hohem Feuer sein sollen, dürfen nur solche Pariserblaue angewendet werden, denen bei der Bläuung die möglichst reine Farbe gegeben ist. Zu Sorten, welche keinen rein grünen Ton, vielmehr durch die Wirkung des beizumischenden Gelbes doch schon einen bronzefarbigen Schein erhalten, kann auch ein weniger schönes Blau in Anwendung kommen,

wie es entsteht, wenn man den Niederschlag zu Pariserblau nicht durch chemische Reagenzien bläut, sondern an der Luft blau werden läßt.

Berliner- und Mineralblau sind nicht wohl statt des Pariserblaues anwendbar. Es lassen sich zwar damit dem äußeren Ansehen nach dieselben Grüne herstellen, letztere würden sich jedoch bei der Anwendung in Öl abweichend verhalten vermöge der Zusätze, welche in jenen beiden Blauen ursprünglich enthalten sein können.

2. Chromgelbe. Zu Seidengrünen von rein grünem Farbenton ohne Stich ins Olivenfarbige kann man nur die schwefelgelben Sorten anwenden. Zu den Chromgrünen von weniger reiner Nüance, namentlich, wenn sie durch vorherrschendes Blau dunkel werden, verwendet man die hell- bis dunkelzitronfarbigen Sorten. Die lederfarbigen Chromgelbe geben immer nur Grüne ohne Feuer und gehen ins Olivenfarbige. Die orangefarbigen Chromgelbe geben bräunliche bronzefarbige Grüne.

Sehr gute Resultate, unabhängig von dem Farbton des Chromgelbs, werden erhalten, wenn man nicht das reine, sondern bleisulfathaltige Chromgelb anwendet, etwa von der Zusammensetzung $PbCrO_4, PbSO_4$ oder $PbCrO_4, 2PbSO_4$. Diese besitzen indes die unangenehme Eigenschaft zu „werfen", was man dadurch verhüten kann, daß man das Gelb aus überschüssigem Bleisalz ausfällt und zwar in Gegenwart einer Säure, die gleichzeitig ein anderes Bleisalz bildet, welches in der frei gewordenen Säure unlöslich ist; hierzu eignet sich am besten Zitronensäure. Man löst 20 kg Bichromat in 60 Liter kochendem Wasser auf und setzt während des Siedens 2 kg kristallisierte Zitronensäure hinzu. Die Flüssigkeit nimmt unter Kohlensäureentwickelung eine bräunliche Farbe an; sie wird mit drei- bis vierfachem Volumen Wasser verdünnt und mit einer Lösung von 56 kg Bleiacetat in 1000 Liter Wasser ausgefällt. Der gelbe Niederschlag enthält neben Bleichromat noch Bleicitrat, das in der Mutterlauge unlöslich ist und dem Chromgelb so viel Beständigkeit verleiht, daß sich das Gelb (welches als solches jedoch nicht brauchbar ist) nicht wirft.

3. Zusätze. Als Zusatz, um die Grüne lichter zu machen, dient gewöhnlich und auch am zweckmäßigsten der Schwerspat. Es ist dieses unter allen Zusätzen zugleich der billigste. Die Grünmischungen, sowie die ursprünglichen Grüne ertragen davon einen ungemein großen Zusatz, und es kommen ganz schöne, gut deckende, feurige derartige Chromgrüne im Handel vor, welche nur 10 Proz. Chromgelb und Pariserblau zusammen, dagegen 90 Proz. Schwerspat enthalten. Wird indessen ein Grün von gegebener Nüance, welches rein oder schon mit Schwerspat versetzt ist, weiter mit demselben gemischt, so behält das Grün seine Nüance nicht, sondern wird bei größerem Zusatz immer mehr bläulich und zuletzt graulich, weil die Farbe des Pariserblaues deckender ist als

die des Chromgelbs. Die graulichblaue Farbe geht dann aber wieder in reineres Grün über, wenn man etwas mehr Chromgelb zufügt.

Es wäre zwecklos und vergebens, Quantitätsverhältnisse hier anzugeben, in denen diese drei Rohmaterialien zur Erlangung gewisser Grüne gemischt werden müssen, weil die Nüancen der Farbe und ihre Tiefe ja nicht ohne ein vorliegendes Muster verdeutlicht werden können, und die gebräuchlichen Benennungen außer den Seidengrünen auch keine bestimmte Nüance bezeichnen. Wer sich mit deren Darstellung beschäftigen will, hat es nicht schwer, ein Sortiment in verschiedenen Verhältnissen und Nüancen mit abweichenden Quantitäten von Schwerspat versetzt anzufertigen. Nach Maßgabe eines solchen Sortiments, das man verwahrt, lassen sich dann mit leichter Mühe dazwischenliegende Nüancen und Sorten nach Farbentiefe beurteilen und herstellen.

Die Bereitung eines solchen Sortiments geschieht auf die Weise, daß man in dem Präzipitierstand einen Satz Chromgelb, z. B. aus 15 kg Bleizucker, herstellt, auswäscht und filtriert, den nassen Brei in vier gleiche Teile teilt, den einen A mit $\frac{25}{4}$, den zweiten B mit $\frac{50}{4}$, den dritten C mit $\frac{100}{4}$, den vierten D mit $\frac{150}{4}$ kg Schwerspat gut vermischt, und diese versetzten Gelbe ein jedes für sich trocknet und wägt. Die so ermittelten vier abweichenden Gewichtsquantitäten ergeben dann, jede einzelne mit 4 multipliziert, diejenigen Gewichte derselben Gelbe, welche man erhalten würde, wenn man statt eines Satzes vier besondere Sätze Chromgelb aus je 15 kg Bleizucker bereitete und denselben bzw. 25, 50, 100 und 150 kg Schwerspat zusetzte.

Macht man von vier abweichenden Nüancen der Chromgelbe je aus 15 kg Bleizucker ein solches Sortiment, so hat man schon 16 Sorten Gelb, die sich nach Nüance und Zusatz voneinander unterscheiden, und von denen man je eine Probe in Standgefäßen oder Standgläsern aufbewahrt.

Man bereitet sich ferner einen Satz Pariserblau und verwahrt sich davon in einem Gefäße oder in mehreren eine Partie als Teig, aber so, daß er nicht austrocknen kann. Durch Trocknen einer Quantität dieses Teiges bestimmt man dessen Gehalt an trockener Farbe.

Wenn man nun eine Nüance der Chromgelbe, z. B. die schwefelgelbe, wovon man nach dem obigen Verfahren vier Sorten hat, in Arbeit nimmt und von D der bemerkten Nüance genau so viel Gramme, wie man Kilogramme von D aus 15 kg Bleizucker nach obigem erhalten hat, mit 4 g Pariserblau, trocken berechnet, als Teig in einer Reibschale innig durcheinanderreibt, wobei etwas Wasser zuzusetzen ist, so erhält man eine Sorte Grün A. Man bereitet ebenso eine Sorte Grün B mit 8 g trockenem Pariserblau, ferner C mit 12 g, D mit 16 g, und erhält also vier Sorten von gemischtem Grün.

Aus jeder der anderen drei Sorten des schwefelgelben Chromgelbes von geringerem Schwerspatgehalte bereitet man auf dieselbe Weise vier Sorten Grüne $A'B'C'D'$, $A''B''C''D''$, $A'''B'''C'''D'''$, und erhält so 16 Sorten Seidengrüne, welche alle brauchbar und geeignet sind, die dazwischenliegenden Nüancen herzustellen und zu beurteilen.

Auf gleiche Weise vermischt man die aus den anderen drei Chromgelbnüancen hergestellten 12 Sorten von Gelb mit Pariserblau, wodurch man schon 64 Sorten dieser gemischten Grüne erhält.

Die so im kleinen ermittelten Gewichtsverhältnisse sind bei Herstellung der gemischten Grüne im großen als Normen zugrunde zu legen. Das Mischen selbst geschieht im großen folgendermaßen. Man läßt das trockene Chromgelb mit dem Pariserblauteig, oder auch mit trockenem Pariserblau, um eine innige Mischung und vollständige Zerteilung des letzteren zu bewirken, zu wiederholten Malen durch eine nasse Mühle als Teig passieren, worauf der Teig getrocknet, dann zu Pulver gemahlen und gesiebt wird. Statt der Vermischung des trockenen Chromgelbs ist es weit zweckmäßiger, das Chromgelb mit dem schon gegebenen Zusatze von Schwerspat noch als nassen Brei mit der nötigen Menge Pariserblau in Teigform innig durcheinander zu rühren, bis keine anders gefärbten Streifen der Farbe mehr in dem Gemische beim Bearbeiten erscheinen, dann die flüssige Masse auf Tücher, nach dem Abtropfen auf Bretter zu bringen und zu trocknen. Aber auch im letzteren Falle wie überhaupt erreicht man nur dann die innigste Mischung, und man erspart meistens zugleich an Blau, wenn der Brei erst naß durch die Mühle passiert.

Wenn man Pariserblau en pâte in der angegebenen Weise verwendet, so muß dasselbe unter allen Umständen vollständig rein ausgewaschen sein. Hinge ihm etwa noch freie Säure an, so würde diese seine Einwirkung auf das Chromgelb nicht verfehlen, und letzteres, wenigstens teilweise, in die lederfarbige Nüance überführen, dadurch würde die Farbe mehr oder weniger beeinträchtigt oder unansehnlich werden, da diese Nüance von Chromgelb überhaupt die am wenigsten feurigen Grüne liefert.

Man kann den Einfluß einer geringen anhaftenden Menge von Säure im Pariserblau jedoch durch ein abgeändertes, nachstehend beschriebenes Mischungsverfahren unschädlich machen.

Wenn die Proportionen zwischen einem Satze Chromgelb aus 15 kg Bleizucker, dem Schwerspatzusatze und dem Pariserblau zuvor bestimmt sind, so kann die Grünmischung auf die Weise bewirkt werden, daß man das Pariserblau in dem Wasser aufrührt, worin das Chromgelb in der Präzipitierstande (s. Chromgelbe) gefällt werden soll, und hierauf erst die Fällung des Chromgelbs in der gewöhnlichen Weise vornimmt. Hierbei wirkt dann ein geringer Säuregehalt im Pariserblau nicht nachteilig, da er nicht ausreichend ist, um

allen Überschuß an Bleizucker in Anspruch zu nehmen. Man wässert nun aus, gibt den Zusatz von Schwerspat nachher wie bei Chromgelben, filtriert und trocknet. Nur der einzige hinderliche Umstand tritt hierbei ein, daß sich der auf das Pariserblau gefällte Niederschlag nicht so rasch absetzt und das Auswässern einige Stunden mehr Zeit in Anspruch nimmt. Dagegen wird das nachträgliche Mahlen des Gemisches in dem Falle überflüssig, wenn der Pariserblauteig vorher recht gut in der Präzipitierstande aufgerührt ist.

Sämtliche der obengenannten und auf ähnliche Weise aus den verschiedenen Nüancen von Chromgelben hergestellten gemischten Grüne haben eine und dieselbe Eigenschaft. Sie decken insgesamt auf das Vortrefflichste als Ölfarben und trocknen sehr gut. Sie erfordern zum Anmachen in Teigform 12 bis 15 Proz. Öl und sind, wenn der Schwerspat recht feingemahlen war, sehr fein und leicht zerteilbar. Sie werden zwar gleichfalls als Wasserfarbe namentlich zum Tapetendruck angewendet, haben jedoch in dieser Form viel weniger Schönheit, Deckkraft und Glanz, als in Öl. Sie sind ziemlich haltbar an nicht zu sehr belichteten Stellen. Schwefelhaltige Dämpfe verdunkeln das Gelb in der Farbe. Starkes Licht bewirkt, daß das Blau verbleicht, wodurch das Grün nach und nach heller wird. Diese Farbenveränderung tritt mehr hervor, wenn das Grün als Wasserfarbe, weniger, wenn es als Ölfarbe angewendet war, und ist in einem geringeren Grade bemerkbar bei dunkleren Sorten. Trocken dem Lichte ausgesetzt, wobei kein Bindemittel den Einfluß des Lichtes und der Luft hindert, bleichen die gemischten Chromgelbgrüne ungemein rasch und werden gelber. Schon in zwei Stunden ist ein Unterschied bemerkbar.

Die Prüfung dieser grünen Farben auf ihre Güte, d. h. auf den reinen Gehalt an Chromgelb und Pariserblau, ist zwar chemisch ausführbar, allein so umständlich, daß sich weder Fabrikant noch Konsument die Mühe geben wird, jene wertbedingenden Verbindungen auf dem Wege der quantitativen chemischen Analyse zu bestimmen. Der Fabrikant, welcher ein Sortiment gemischter Chromgelbgrüne auf oben angegebene Weise hergestellt hat und in Vorrat hält, kann durch bloßen Vergleich leicht herausfinden, welcher Sorte ein zu prüfendes Grün im Gehalte am nächsten steht. Der Maler kann sicher darauf rechnen, daß, wenn er zwei anscheinend gleiche Sorten vor sich hat, diejenige besser ist, welche bei gleich großem Zusatze von Bleiweiß oder Schwerspat am wenigsten in Grau verändert wird.

Übrigens kann man indirekt aus der Menge des vorhandenen Zusatzes ebenfalls auf den Wert schließen, und da dieser Zusatz *fast ohne Ausnahme* immer nur aus Schwerspat besteht, so ist derselbe leicht zu ermitteln.

Man digeriert zu diesem Behufe eine abgewogene Quantität, z. B. 10 g des fraglichen Grüns mit einer überschüssigen Quantität Kalilauge etwa einen

Tag, gießt die helle Flüssigkeit ab, wäscht einige Male durch Dekantieren mit Wasser aus, fügt nachher konzentrierte Salzsäure hinzu, läßt abermals 24 Stunden stehen und dekantiert aufs neue. Man bringt nun den aus Schwerspat bestehenden weißen Rückstand auf ein gewogenes Filter, wäscht ihn mit Wasser sorgfältig ab, trocknet und ermittelt sein Gewicht. Aus diesem läßt sich dann der Prozentgehalt des Grüns an Schwerspat leicht berechnen. Weiter kann wenigstens der Fabrikant, wenn er sein Probesortiment hierbei vergleichend zu Rate zieht, aus der Nüance schließen, welche Art Chromgelb angewendet wurde, und wie viel Pariserblau zu einer solchen Nüance ungefähr angewendet werden muß. Die bei obiger Schwerspatbestimmung angewendete Kalilauge löst das Chromgelb, das Bleioxyd sowie die Chromsäure, und zersetzt das Pariserblau, von diesem bloß Eisenoxhydrat zurücklassend. Die Salzsäure löst dann auch letzteres, und läßt bloß den Schwerspat zurück.

Zinkgrüne verhalten sich auf gleiche Weise, aber in der daraus erhaltenen alkalischen Lösung bringt Schwefelwasserstoffgas einen weißen Niederschlag hervor, während gemischte Chromgelbgrüne unter denselben Umständen vermöge ihres Bleigehaltes einen schwarzen oder schwarzbraunen Niederschlag geben.

Folgende Anmerkung in bezug auf die mit den verschiedenen Chromgelben durch Mischung mit Pariserblau und Schwerspat hervorgebrachten Gelbe ist vielleicht nicht überflüssig, um die Notwendigkeit zu zeigen, die Beschaffenheit der Grüne mit jeder besonderen Sorte Gelb genau zu prüfen. Man wird nämlich finden, daß aus dunkel zitronfarbigen und schwefelgelben Sorten bei ungleicher Zusammensetzung die Farben dem äußeren Ansehen nach einander täuschend ähnlich sein können. Aber man darf trotzdem die eine Sorte nicht durch die andere substituieren, denn streicht man beide in Öl auf, so kann die eine blaugrün, die andere gelbgrün erscheinen. Im letzteren Falle enthält das Grün immer entweder bloß das dunkel zitronfarbige Chromgelb, oder einen Anteil davon. Erscheinen die Sorten grasgrün, wenn in Öl angestrichen, jedoch wenig bläulich durchscheinend, wenn auf Glas gestrichen, so enthalten sie immer Gemische aus verschieden nüancierten Chromgelben. Es ist also beim Vergleiche einer Farbe mit dem hergestellten Sortiment auch dieser Umstand in Betracht zu ziehen.

Ein anderer Weg zur Darstellung der gemischten Chromgelbgrüne ist das *nasse Verfahren*. Es ist ohne weiteres klar, daß auf diesem Wege *eine viel innigere Mischung der Bestandteile* der Farbe erzielt werden kann, als nach dem vorher beschriebenen.

Die erste Vorbedingung für diese Methode ist, das *Berlinerblau in Lösung zu bringen*, wofür sich hauptsächlich die Oxalsäure und das gelbe Blutlaugensalz eignen. Eine einfache Vorschrift lautet z. B. folgendermaßen: Man stellt aus 100 kg Bleiglätte und 56 kg 30 prozentiger Essigsäure eine

Lösung von basischem Bleiacetat her, welcher man langsam eine mit 28 kg Bichromat versetzte Lösung von 19 kg trockenem Berlinerblau in 3 kg Oxalsäure hinzufügt. Unter ständigem Umrühren wird nun das Gemisch allmählich auf 100° gebracht, ohne daß jedoch ein Sieden eintritt. Es entsteht ein schönes und sehr haltbares Grün, welches so rasch wie möglich mit Wasser durch Dekantieren gewaschen wird. Statt Oxalsäure können 4 kg Ferrocyankali verwendet werden. Um das letztere seinerseits als Farbenbestandteil und nicht nur als Lösungsmittel nutzbar zu machen, wendet man die kombinierte Methode an, die namentlich in England und Amerika viel gebraucht wird. Man löst 4 bis 15 kg Oxalsäure und 5,5 bis 13 kg Ferrocyankali in 300 kg kochendem Wasser auf und trägt 25 bis 100 kg trockenes Berlinerblau, mit Wasser angeteigt, nach und nach ein, bis alles gelöst wurde, worauf man 50 kg Bichromat hinzusetzt und noch 1/2 Stunde lebhaft sieden läßt. Mit dieser Lösung wird eine basische Bleiacetatlösung aus 50 kg Bleiglätte und 100 kg Bleiacetat ausgefällt. Der Niederschlag wird dreimal mit kaltem Wasser gewaschen.

2. Gemischte Zinkgelbgrüne. Zinkgrüne.

Diese Grüne haben ähnliche Eigenschaften, wie die Chromgelbgrüne; es sind ebensolche Gemische von Zinkgelben der oben beschriebenen Art mit Pariserblau und zugleich mit gewissen Mengen von Schwerspat, um die Farbe heller und billiger zu machen. Die Wirkung der einzelnen Mischungsbestandteile auf das Gesamtprodukt ist derjenigen bei den Chromgelben im allgemeinen gleich, so daß die dort gegebenen Mischungsregeln auch hier im ganzen maßgebend sind.

Ein größerer Zusatz von Spat erfordert hier eine größere Menge von Gelb, wenn die Nüance feurig bleiben und nicht ins Graue gehen soll. Die etwas ins Gelbliche fallenden Nüancen der Zinkgrüne sind die schönsten, und die Anzahl der Sorten von Zinkgrün, die man teils nach der Nüance, teils nach der Quantität des Schwerspatzusatzes herstellen kann und tatsächlich in den Handel bringt, ist eine außerordentlich große. So findet man in den Preiskuranten der einen Fabrik über 30 Sorten Zinkgrüne, deren Preise um das Sechsfache variieren; ein anderer Preiskurant enthält 22 verschiedene Sorten Zinkgrüne, deren teuerste den vierfachen Preis der billigsten hat usw.

Um zu einem passenden Sortimente sowohl hinsichtlich der Nüance, als auch des Preises zu kommen, sowie auch, um Sorten des Handels vergleichen und nachahmen zu können, tut der Fabrikant am besten, Mischungsverfahren mit einem oder mehreren Arten der angeführten Zinkgelbe zu befolgen, wie bei den Chromgelbgrünen. Er wird dann aus den verschiedenen Probemischungen diejenige auswählen, welche er in größerem Maßstabe durch entsprechende Mischung für den Handel darstellen will. Er kann ferner aus dem Sortiment

ersehen, wie er zu verfahren hat, um eine vorgelegte Sorte hinsichtlich der Nüance und Farbentiefe nachzuahmen, da z. B. eine bläulichgrünere Sorte durch Zusatz von mehr Blau, eine gelblichere durch geringeren Zusatz davon oder von mehr Gelb, eine tiefere intensivere Farbe durch geringeren Zusatz von Schwerspat ohne Schwierigkeiten hergestellt werden kann.

Die Zinkgrüne sind als Farbe ebenso beständig wie die Chromgrüne, haben aber niemals einen olivengrünen Stich, sondern sind stets rein grün. Sie sind in Öl, namentlich aber als Wasserfarben und für den Tapetendruck, sowie als Anstrichfarbe auf Gips und Pfeifentongrund anwendbar. Auf frischem Kalkgrund sind sie indessen nicht haltbar, da dieser ihr Blau zerstört und selbst das Gelb angreift. Dem Wasser teilt das Grün immer eine gelbliche Farbe mit, weil das Zinkgelb etwas darin löslich ist. In verdünnter Salzsäure kann das Zinkgelb selbst, welcher Art es auch sei, immer ganz aufgelöst werden, nur bei pikrinsaurem Tonerde-Zinkoxyd bleibt die Pikrinsäure ungelöst. Es bleibt hierbei zugleich das Berlinerblau mit dem Schwerspat zurück. Wird der gewaschene Rückstand mit Ätzkali übergossen, und färbt sich die Flüssigkeit gelb, so ist auch Pikrinsäure vorhanden gewesen. Beim Digerieren jenes Rückstandes mit Ätzkali und Auswaschen bleibt der Schwerspat und vom Pariserblau herrührendes Eisenoxyd zurück. Digeriert man letzteres Gemenge zur Entfernung des Eisenoxyds mit Salzsäure und wäscht aus, so bleibt nur der reine weiße Schwerspat ungelöst, der auf einem Filter abfiltriert, getrocknet und gewogen werden kann, und aus dessen Gewicht sich dann der prozentische Gehalt der Farbe an diesem Zusatze ergibt.

Ein Zinkgrün kommt im Handel unter dem Namen Kalkgrün vor, obgleich es in frischem Kalk seine grüne Farbe verliert und in Gelb übergeht.

Um zu ermitteln, ob das in einem Zinkgrüne enthaltene Zinkgelb basisch-chromsaurer Zinkoxydkalk oder basisch-chromsaures Zinkoxydkali (S. 207 u. f.) ist und um dessen Gehalt an Kalk, Chromsäure und Zinkoxyd zu bestimmen, verfährt man folgendermaßen: Man digeriert das Zinkgrün mit kalter, verdünnter Salzsäure, welche das Zinkgelb löst und Berlinerblau, sowie die Zusätze ungelöst läßt, von denen man die gelbe Lösung abfiltriert. Der blaue Rückstand kann nun auf die weißen Zusätze und das Pariserblau nach Maßgabe des bei den blauen Farben angegebenen Verfahrens (S. 310 u. f.), oder bzw. wie vorhin untersucht werden. Die gelbe Lösung enthält die Bestandteile des Zinkgelbs, also je nach der Zusammensetzung des letzteren: Kalk oder Kali, Chromsäure und Zinkoxyd. Man versetzt sie mit etwas verdünnter Schwefelsäure, wodurch in dem Falle ein beträchtlicher weißer Niederschlag entsteht, wenn das zu bestimmende Zinkgelb aus chromsaurem Zinkoxydkalk besteht. Man mischt mit Weingeist und filtriert den Gips ab, der auszuwaschen, zu trocknen und zu wägen ist, um aus dem so gefundenen Gewichte den Gehalt des Zink-

gelbs an Kalk zu berechnen. Die abfiltrierte Flüssigkeit enthält das Zinkoxyd und die ganze Chromsäure, letztere vermöge ihrer durch den Weingeist erfolgten Reduktion in Form von Chromoxyd. Man fällt nun beide Oxyde mit kohlensaurem Natron, wäscht den auf ein Filter gebrachten Niederschlag mit destilliertem Wasser gut aus, spült ihn darauf in ein Kochfläschchen und kocht ihn darin einige Zeit mit Kali- und Natronlauge rein aus, welche das Zinkoxyd auflöst, das Chromoxyd aber ungelöst läßt. Die Flüssigkeit wird nach vorgängigem Verdünnen mit Wasser abfiltriert, und das auf dem Filter zurückbleibende Chromoxyd nach dem Auswaschen, Trocknen und Glühen gewogen. Das gefundene Gewicht des Chromoxyds ergibt das Gewicht der Chromsäure durch äquivalentmäßige Berechnung. In die abfiltrierte, das Zinkoxyd enthaltende Flüssigkeit wird so lange Schwefelwasserstoffgas eingeleitet, bis alles Zinkoxyd als weißes Schwefelzink gefällt ist, was daran erkannt wird, daß in einer abfiltrierten Probe Schwefelammonium keinen weiteren Niederschlag mehr hervorruft. Das gefällte Schwefelzink ist nun von der Flüssigkeit durch Filtration zu trennen und so lange mit Wasser, in welches man etwas Schwefelammonium tröpfelt, auszuwaschen, bis ein Tropfen des Waschwassers beim Erhitzen auf Platinblech keinen Fleck mehr zurückläßt. Man löst alsdann das auf dem Filter zurückgebliebene Schwefelzink mit verdünnter Schwefelsäure auf, verdunstet die Lösung mit dem Waschwasser des Filters erst in einem Becherglase im Sandbade, dann in einem Platintiegel und bringt den Verdampfungsrückstand zuletzt bei schwacher Glühhitze völlig zur Trockne. Das Glühen ist vorsichtig auszuführen, da das schwefelsaure Zinkoxyd bei starker Glühhitze unter Zurücklassung von Zinkoxyd zersetzt wird. Man wägt dann den Tiegel nebst Inhalt, entfernt den letzteren mit heißem Wasser und wägt nun den Tiegel wieder zurück. Die Differenz ergibt das Gewicht des aus dem Schwefelzink gebildeten wasserfreien schwefelsauren Zinkoxyds, aus welchem sich schließlich durch Rechnung die Menge des in dem Zinkgelbe des untersuchten Zinkgrüns gebundenen Zinkoxyds ergibt.

Entspricht ein Zinkgrün bei der Untersuchung dem obigen Verhalten und ergibt es die bei dem vorangegebenen analytischen Gange zu bestimmenden einzelnen Bestandteile, namentlich einen entsprechend großen Kalkgehalt, so besteht das vorhandene Zinkgelb aus basisch-chromsaurem Zinkoxydkalk, dessen Quantität sich aus den gefundenen Gewichten der einzelnen Stoffe berechnet, und kann daneben nur Spuren von Kali enthalten. — Ergibt das Zinkgrün dagegen bei entsprechendem Gehalte von Chromsäure und Zinkoxyd keinen Kalkgehalt, also keine Fällung mit Schwefelsäure in der anfangs erhaltenen salzsauren Lösung, so muß gefolgert werden, daß ein ohne Kalkzusatz hergestelltes basisch-chromsaures Kali-Zinkoxyd im Zinkgrün vorhanden ist. Die Bestimmung des Kaligehaltes erfordert ein besonderes und ziemlich umständliches

Verfahren, welches nur von geübteren Analytikern mit Sicherheit auszuführen und deshalb mit Rücksicht auf die praktischen Zwecke dieses Buches nicht angegeben wird.

3. Verschiedene gemischte Grüne.

Da alle gelben Farben mit Blauen, sofern sie sich mit letzteren nicht chemisch zersetzen, grüne Farben liefern, so versteht es sich von selbst, daß noch andere gemischte Grüne als die angeführten möglich sind; bisher kommen jedoch nur solche im Handel vor, deren Chromgelbgehalt, wie unten angegeben, teilweise durch Terra de Sienna ersetzt ist. Die rein gelben Ocker und die Terra de Sienna geben mit Pariserblau Grüne, die zwar nicht feurig sind, aber eine vorwiegend grasgrüne Farbe haben und bei der Anwendung behalten, während sie zugleich das Eigentümliche zeigen, daß ihre Anstriche in Öl immer verhältnismäßig viel dunkler sind als die Farben an sich, ohne daß jedoch diese dunklere Nüance, wie bei den aus Chromgelb und Pariserblau mit Schwerspatzusatz gemischten dunkeln Grünen, durch überwiegendes Blau hervorgebracht ist. Mischt man bläuliches, aber feuriges Ölgrün aus rein gelbem Chromgelb, Pariserblau und Schwerspat mit 20 Proz. guter reiner Terra de Sienna, entweder als nassen Teig, oder auf der Mühle, so verliert das Ölgrün hierdurch kaum an Lebhaftigkeit, die Nüance wird dunkler, aber mehr rein grasgrün. Dunkle Ölgrüne, welche auf diese Art hergestellt sind, also deren Gelb zum Teil Terra de Sienna ist, kommen neuerdings im Handel vor, und man würde sich vergebens bemühen, sie aus Nüancen von Chromgelb allein hervorzubringen. Ebenso entgeht dieser Zusatz bei der gewöhnlichen Prüfungsweise der gemischten Grüne sehr leicht der Wahrnehmung, weil auch das in der Farbe vorhandene Pariserblau mit gewissen Reagenzien, z. B. mit Kalilauge, Eisenoxyd zurückläßt, welches mit dem besonders zugesetzten Eisenoxyd leicht verwechselt werden kann. Es ist daher notwendig, durch eine entsprechende Untersuchungsmethode das Eisenoxyd der zugesetzten Terra besonders nachzuweisen. Zu dem Zwecke digeriert man das Grün einige Zeit mit nicht zu starker Salzsäure, wobei eine Lösung von salzsaurem Eisenoxyd und Chromoxyd entsteht, der man noch etwas Weingeist zufügt, um alle Chromsäure in Chromoxyd zu verwandeln. Man fällt dann beide Oxyde mit Ammoniak, trocknet den Niederschlag und schmilzt ihn im Porzellantiegel mit Salpeter, bis er ruhig fließt. Die Masse löst man dann in einem Becherglase mit Wasser auf. Bleibt dabei Eisenoxyd in einiger Menge zurück, so enthält die Farbe diesen Zusatz. Erhält man jedoch hierbei nur einen sehr geringen Rückstand von Eisenoxyd, so kann der letztere aus einem eisenoxydhaltigen Blau herrühren, wie solches wohl entsteht, wenn man Blutlaugensalz mit Eisenoxydulsalzen fällt und dann den fast weißen Niederschlag an der Luft ohne weiteren Zusatz blau werden läßt.

G. Grünes Ultramarin. Ultramaringrün.

Von der Bildung und Darstellung dieser Farbe war unter den blauen Farben beim Artikel Ultramarin bereits die Rede. Es versteht sich von selbst, daß man dem grünen Ultramarin durch den zu seiner Umwandlung in blauen Ultramarin angewendeten Röstungsprozeß zugleich beliebige Nüancen geben kann, welche zwischen seiner ursprünglichen grünen Farbe und dem reinen Blau liegen. So erzielte Nüancen des Ultramaringrüns kommen denn auch tatsächlich im Handel vor. Indessen sind diese Farben von keiner großen Intensität, und wenn sie eine solche erlangen, so sind sie eigentlich schon blau.

Bei Gelegenheit der Untersuchung von im Handel vorkommenden grünen Ultramarinen wurde gefunden, daß auch diese Ware schon verfälscht, oder durch Kunstgriffe verschönert wird, und dann eigentlich mehr zu den gemischten Farben zu rechnen ist. Derartige Sorten sind entweder grünblaue Ultramarine, oder ganz blaue, auf welche ein gelber zinnhaltiger Lack, wahrscheinlich Kreuzbeerengelb, in geringer Menge gefällt, und wodurch die tiefere blaue Farbe äußerlich in ein entsprechend tieferes Grün verwandelt, oder sie sind zugleich noch blau gefärbt, indem anscheinend aus einer alkalischen Lösung reduzierter Indigo darauf gefällt ist. Ein solches grünes Ultramarin verhielt sich nämlich bei der Untersuchung ganz eigentümlich.

Während das gewöhnliche grüne Ultramarin durch Salzsäure auf der Stelle unter Entwickelung von Schwefelwasserstoffgas entfärbt wird, und nur wenig Ungelöstes zurückbleibt, so entwickelte die fragliche Sorte des grünen Ultramarins zwar ebenfalls Schwefelwasserstoffgas, aber statt einer Entfärbung trat unter Verschwinden der grünen Farbe eine blaue hervor, und auf der Oberfläche der Flüssigkeit ein metallisch glänzendes Häutchen von einem Schwefelmetall, welches ich für Schwefelzinn ansah, aus dem Zinngehalt des gelben Lackes herrührend. Auch durch wässerige Lösung von Ätzkali, welche weder warm noch kalt auf das unvermischte grüne Ultramarin einwirkt, wurde diese Ware sogleich in Blaugrün nüanciert. Die dabei erhaltene Flüssigkeit erschien gelblich und wurde durch Schwefelwasserstoff bräunlich gefällt. Da die beiden zugesetzten Farbstoffe aber verbleichen, obwohl sie dem grünen Ultramarin ein tiefer grünes Ansehen erteilen, so wird der Käufer jedenfalls getäuscht, wenn er glaubt, mit einem derartigen, tief gefärbten Ultramarin zugleich eine am Lichte unveränderliche grüne Farbe zu erhalten.

Von anderen grünen Farben unterscheidet sich das grüne Ultramarin dadurch, daß es mit Säuren seine Farbe verliert und dabei Schwefelwasserstoff entwickelt, mithin sich ebenso verhält, wie das blaue Ultramarin und wie bei diesem angeführt ist.

Von den braungrünen gemischten Farben war bereits bei Schwarz (S. 257) die Rede.

Dritter Abschnitt.

Von der Verwendung der Farben.

A. Zum Anstreichen und Malen.

In den vorhergehenden Abschnitten, welche die Herstellung der Farben erörtern, wurde schon kurz auf ihre Verwendung durch die Angabe hingedeutet, ob die Farben als Wasser-, Öl- oder Kalkfarbe brauchbar seien. Darunter ist bzw. zu verstehen, erstens, daß die Farbe für die Zwecke des Malens oder auch Tapetendruckes mit wasserhaltigen Flüssigkeiten angestrichen oder aufgedruckt werden kann, zweitens, daß dieses auch der Fall in Öl ist und endlich, daß die Farbe ohne nachteilige Veränderungen auf frischen Kalkwänden als Wasserfarbe gebraucht oder mit Kalkmilch als Bindemittel vermischt werden kann. Manchen Farben gibt nun ihr günstiges Verhalten in dieser Beziehung einen größeren Wert, als anderen, deren Intensität und Schönheit gleich oder noch größer ist.

Wie dem auch sei, so kann in der Regel keine der zahlreichen Farben, wie sie die Fabriken liefern und wie sie im Handel vorkommen, unmittelbar und ohne weitere mechanische Zerkleinerung gebraucht werden. Wie fein die Farben auch pulverisiert und gesiebt sein und beim Anfühlen erscheinen mögen, so ist man doch in den meisten Fällen genötigt, sie weiter zu zerreiben und natürlich um so mehr, wenn dieselben eine so häufig vorkommende stückige Beschaffenheit haben, ferner um so mehr und feiner, je mehr die damit auszuführende Malerei sich von dem gewöhnlichen Anstriche entfernt und der eigentlichen Malerkunst nähert. Mit der beabsichtigten größeren Feinheit und Teilbarkeit und dem Widerstande der Farbe gegen diese Zerteilung wächst die Mühe desjenigen, der sie verarbeitet. Dieser Arbeitsaufwand kann zu einer ebenso großen Ausgabe führen, wie die Farbe an sich kostet, und daher ist es wohl der Mühe wert, dem vorliegenden Gegenstande, der Zurichtung handelsgängiger Farben zu der für ihre unmittelbare Verwendung geeigneten Form, einen eigenen Abschnitt zu widmen, der belehrende Tatsachen und beachtenswerte Winke ebensowohl für den Fabrikanten als für den Konsumenten enthalten wird.

Der Produzent solcher Erdfarben, welche in dem Farbenhandel vorkommen, benennt gewöhnlich eine Sorte seiner Ware geschlämmt, von geschlämmter Kreide an bis zu geschlämmtem Umbra, Ton usw. Diese geschlämmten Waren sind gleichwohl nicht von übereinstimmendem Äußeren, sondern kommen in zweierlei Formen vor, nämlich einmal in leicht zerbrechlichen Stücken, die so lose zusammenhängen, daß dieselben durch den Druck des Streichfingers zur glatten Fläche ausgestrichen werden können, andererseits aber in harten Stücken. An diesem Unterschiede in der mechanischen Beschaffenheit ist der Fabrikant indessen unschuldig, weil die geschlämmte Ware beim Trocknen von selbst den einen oder anderen Zustand annimmt.

Die ersterwähnten loser zusammenhängenden Erdfarben sind auf ihre Feinheit und Anwendbarkeit zunächst nach folgendem empirischen Verfahren zu prüfen. Wenn bei weicher, geschlämmter Ware unter dem Drucke des empfindlichen Teiles des Streichfingers sich keine harten Körperchen herausfühlen lassen, oder sie zwischen die Zähne genommen nicht kreischt, oder wenn sie auf einer Glasplatte mit etwas Wasser befeuchtet beim Ausstreichen mit einem Stahlpalettmesser nicht schreit, so ist das Schlämmen mit einiger Sorgfalt ausgeführt worden und die Farbe taugt zu gewöhnlichem Anstrich und zur Dekorationsmalerei. Sind aber bei der vorbemerkten Prüfung Sandkörner oder andere Widerstand leistende Teile darin zu finden, so taugt die Farbe nicht ohne weiteres für eine etwas gute Arbeit, sondern bedarf erst einer entsprechenden Vorbereitung. Die letztere kann bestehen entweder in einem mühevollen Zerreiben der Widerstand leistenden Teile, oder in einem für den hierzu nicht eingerichteten Konsumenten noch mühevolleren Abschlämmen der Farbe nach Maßgabe der im I. Teil dieses Werkes gegebenen Anweisungen. Hierbei bleiben dann die schwerer zerreiblichen, aus Sand oder groben Farbkörnern bestehenden Teile zurück, während die brauchbare Farbe, wenn sie nicht als Wasserfarbe verwendet werden soll, in der beim Schlämmen angeführten Weise weiter zum Trocknen gebracht werden muß. Diese ganze Arbeit hätte aber der Produzent von vornherein billiger, bequemer und vorteilhafter vornehmen können als der Konsument, und letzterer hätte mit Gewinn etwas mehr für die fertig zugerichtete Farbe bezahlen können, also beide würden bei einer gleich anfangs vollständigen Herstellung der Farbe offenbar verdienen. Ist nämlich der Rückstand Sand oder ein Körper, der dem Konsumenten keine Verwendung gestattet, so hat er doch gewöhnlich dafür Frachten bezahlt, vielleicht auch Zölle usw. Ist es aber Farbe in harten Körnern von derselben Art und will er sie verwenden, indem er sie fein reibt oder mahlt, so kommt ihm dieser Teil der Farbe jedenfalls teurer als der andere. Sicherlich erwirbt sich aber derjenige Fabrikant den größeren Absatz und die Gunst der Konsumenten, der die Arbeit des Schlämmens, wenn sie überhaupt vorgenommen werden muß, mit

Genauigkeit ausführen läßt, so daß die Ware nicht bloß im Preiskurant mit „geschlämmt" paradiert, sondern auch dieses Adjektiv verdient, andererseits gewinnt der Maler oder Konsument auch dann noch, wenn er etwas mehr für gut geschlämmte Ware bezahlt.

Derartige, gleich anfangs feingeschlämmte oder nachträglich mit Genauigkeit geschlämmte Erdfarben bereiten dem Zerreiben in Öl auf irgend eine Weise oder ihrer Zerteilung in gewöhnlichen wässerigen Bindemitteln keine Schwierigkeit. Doch zeigt hierbei jede auch sorgfältig geschlämmte Farbe in ihrer Masse eine von der Schlämmarbeit herrührende Ungleichheit in dem Grade der Verteilbarkeit. Derjenige Teil der Farbe, welcher sich beim Schlämmen und Absetzen (s. den Artikel Schlämmen) zu oberst im Wasser suspendiert befindet oder zuletzt auf den übrigen Teil absetzt, ist immer feiner, als was sich unten befindet und sich zunächst und zuerst auf dem Boden ablagert. Wie solche Sorten von verschiedener Feinheit beim Schlämmen einer Farbe getrennt und fertiggestellt werden, ist in dem zitierten Artikel angegeben. In den Preiskuranten werden die feineren Schlämmprodukte mit den Prädikaten „fein geschlämmt, extrafein geschlämmt, doppelt geschlämmt" usw. bezeichnet; aber oft stimmt die Bezeichnung nicht mit der Ware überein und ist nur gemacht, um höhere Preise zu erzielen. Beim Einkaufe ist eine Prüfung nötig und die Ware ist um so feiner im Vergleich mit einer anderen Probe derselben Art, je mehr Zeit die Farbe braucht, um sich klar abzusetzen, nachdem man sie in gleichviel Wasser in Gläsern von gleichem Durchmesser gut aufgerührt und verteilt hat. Kommt es für den Konsumenten in Frage, ob er feiner geschlämmte, also mehr verteilbare Farbe zu demselben Preise oder auch zu einem wenig höheren Preise kaufen soll als weniger fein geschlämmte, billigere Ware, so liegt es in seinem Interesse, die feinere Sorte vorzuziehen, auch wenn der höhere Grad der Verteilung für den Verwendungszweck der Farbe nicht gerade unbedingt notwendig ist. Soll mit der Farbe ein Grund gedeckt werden, so wird dieser Zweck oft schon mit einer halb so dicken Schicht der feineren Farbe erreicht. Man spart also jedenfalls an Material, und diese Ersparnis ist bei Farben von einigem Werte durchaus nicht unbeträchtlich, namentlich dann, wenn es sich um gewöhnliche Anstriche usw. handelt, bei denen viel Farbe gebraucht wird, während die Kunst weniger in Rechnung kommt.

Wenn die Erdfarben äußerlich gut geschlämmt erscheinen, so werden sie zum gewöhnlichen Wandanstrich in Wasser und zur Tapetendruckerei meistens ohne weiteres benutzt, auch selbst wenn sie noch Sand enthalten, der dann bei der Arbeit unten im Arbeitsgefäße zurückbleibt, oder auch bei der Verwendung mitfolgt. Deswegen achten die Konsumenten für solche Anwendung weniger auf diesen Sandgehalt, jedenfalls auch hier zu ihrem Nachteile, denn mit fein verteilter Farbe statt des Sandes würden sie viel weiter gereicht, d. h. viel

Farbe erspart haben. In früheren Zeiten mußte man sich oft mit solchen unreineren Farben behelfen, denn die Fabriken, welche im ganzen wenig Konkurrenz hatten, fanden auch für schlechtere Ware Absatz.

Was die Erdfarben anbetrifft, die in harten Stücken vorkommen, so können sie im allgemeinen dieselben Unterschiede in der mechanischen Beschaffenheit zeigen, wie die vorigen loseren Erdfarben, d. h. sie können fein, gut oder auch nachlässig oder auch gar nicht geschlämmt sein. Hierzu kommt aber noch, daß sie fester zusammenhängen, so daß sie gewöhnlich nur mit dem Fingernagel oder einem Instrumente zerdrückt werden können. Ferner unterscheiden sie sich dadurch voneinander, daß die eine Farbe sich in Wasser aufweicht, die andere nicht. Das erste Verhalten zeigen alle fein geschlämmten und wieder getrockneten tonartigen Farben, z. B. grüne Erde. Wenn solche Farben nicht gut geschlämmt sind, so lassen sich darin nach dem Aufweichen sandige oder härtere Teile erkennen, durch Verteilen in Wasser und Absetzen ausscheiden, also durch das Schlämmen wie bei den anderen entfernen, aber die so behandelten Farben nehmen nach dem Trocknen wieder die vorige Härte und stückige Form an. Sollen derartige etwa schlecht geschlämmte Farben als Wasserfarben gebraucht werden, so kann man sie durch nochmaliges Schlämmen verbessern und dann selbstverständlich das Trocknen wegfallen lassen. Sollen sie aber zu Ölfarbe dienen, so hat sich der Konsument durch das nochmalige Schlämmen und das für letztere Verwendung nötige Trocknen zwar eine bessere Ware verschafft, aber die Beschaffenheit der letzteren ist für die Benutzung als Ölfarbe immer noch sehr unbequem, denn ihr Zerreiben in Öl ist sehr mühsam und kann nur dann mit leichterer Mühe erfolgen, wenn ein sorgsames Pulverisieren und Sieben der Farbe nach dem Trocknen vorausgegangen ist.

Auch die künstlich, d. h. auf chemischem Wege hergestellten Farben haben nur in wenigen Fällen die Eigenschaft, ein feines Pulver zu bilden, das beim Zerreiben in Öl wenig Widerstand leistet, sich leicht in Wasser zerteilt und damit einen feinen Teig bildet. Vielmehr haben sie durchgängig, wenn ihre nicht erhärtenden pulverförmigen Zusätze, wie Gips, Schwerspat, Stärke, nicht überwiegend sind, einen mehr oder minder großen Zusammenhang, bilden oft spröde Stücke von muscheligem, erdigem bis glasartigem glatten Bruch und weichen sich nicht wieder in Wasser auf, obgleich sie ursprünglich aus Lösungen gefällt sind und zwar meistens im Zustande einer so feinen Verteilung, wie letztere auf mechanischem Wege bei den Erdfarben auch durch die sorgfältigste Schlämmung nicht zu erreichen ist. Derartige harte, nicht erweichbare Farben kann man nicht schlämmen, sondern man muß sie erst pulverisieren und dann mit Wasser oder Öl in entsprechenden mechanischen Vorrichtungen mahlen oder im kleinen zerreiben.

Die Zwischenarbeit des Pulverisierens ist für den Konsumenten, der meistens hierfür nur unvollkommene Einrichtungen hat, sehr lästig und kostspielig. Wenn die Farben in Wasser gebraucht werden sollen, dann ist es für den Konsumenten ein großer Vorteil, sie selbst darzustellen, denn wenn er die Farbe auch in Teigform erhalten kann, so kommen sie ihm doch unverhältnismäßig zu teuer, falls er erhebliche Transportkosten, Zölle usw. für das mitfolgende Wasser bezahlen soll.

In neuerer Zeit werden dieselben Farben, welche man früher in Stücken kaufte, weil man ihre Güte dann besser nach Aussehen, Härte, glattem Bruch erkennen konnte (wie z. B. mit Schwerspat versetztes Bleiweiß den glatten Bruch nicht zeigt), von den Fabriken auch in Form eines feinen Pulvers abgegeben, namentlich Erdfarben, und sie heißen dann „geschlämmt und gemahlen", „fein geschlämmt", „extrafein geschlämmt und gemahlen". Wie fein sie geschlämmt und gemahlen sind, erkennt man an solchen pulverförmigen Farben auf dieselbe Weise, wie oben bei denjenigen Erdfarben angeführt ist, die als lose mit dem Streichfinger zerdrückbare Stücken im Handel vorkommen.

Alle Fabriken, welche die Farben auch in Öl abgerieben im großen darstellen und in den Handel bringen, haben zum Pulverisieren diejenigen Einrichtungen, welche im I. Teil dieses Werkes beim Pulverisieren im allgemeinen erläutert sind. Die Farben werden zu diesem Behufe so fein gemahlen und gesiebt, daß nur noch eine gleichförmige Zerteilung in Öl oder Wasser nötig ist, um ihnen die Eigenschaften einer Farbe zum Anstreichen zu geben.

Es wurde bei Bleiweiß erwähnt, daß der fein verteilte wasserhaltige Brei dieser Farbe, mit Leinöl zusammengebracht, das Wasser ausscheidet, während zugleich das Leinöl an dessen Stelle tritt. Dieses Verhalten der in Rede stehenden Farbe erleichtert den Fabrikanten die Herstellung des in Öl abgeriebenen Bleiweißes in hohem Grade. Es wäre daher sehr erwünscht, wenn sich auch die anderen Farben auf gleiche Weise zu Ölfarben verarbeiten ließen. Die Farben könnten dann durch Schlämmen oder Mahlen mit Wasser, wozu im kleinen eine Handmühle ausreichend wäre, erst zur nötigen Feinheit gebracht und dann ohne vorheriges Trocknen in Öl angemacht werden, um sie von vornherein so fein zu erhalten, wie man sie durch trockenes Anmachen der gesiebten Farbe nicht herstellen kann. Noch vorteilhafter wäre es, die als Niederschläge erhaltenen Farben, wenn sie nach dem Filtrieren Teigform angenommen haben, unmittelbar wie oben den wässerigen Bleiweißbrei mit Öl zu behandeln. Denn durch das nachfolgende Trocknen und Pulverisieren kann man solche Farben nie wieder so fein zerteilen, wie sie ursprünglich gefällt werden. Allein keine Farbe, außer dem Bleiweiß, zeigt die obige Eigenschaft des Bleiweißes, Öl oder Firnis unter vollständiger Ausscheidung des Wassers

zu absorbieren. Denn werden die erstgenannten Flüssigkeiten anderen wässerigen Farben zugesetzt, so bildet sich lediglich eine Emulsion, d. h. eine flüssige Masse, in der das Öl sehr fein und gleichmäßig verteilt und mit dem Wasser gemischt ist; eine Ausscheidung des Wassers aber findet nicht statt. Durch entsprechende Abänderung dieser Methoden kann man dennoch, wenn auch nicht so direkt, zu in Öl angemachten, fein verteilten Farben gelangen. Das nachfolgend erläuterte, modifizierte Verfahren ist bei allen mineralischen, naß sehr fein zerteilten Niederschlägen in Teigform und ebenso bei geschlämmten Erdfarben, namentlich aber bei denjenigen Farben mit dem allergrößten Vorteile anzuwenden, welche beim Trocknen hart werden und welche, um sie in Öl abreiben zu können, erst trocken pulverisiert werden müßten. Wenn man nämlich die feine Farbe zur Teigform gebracht hat, berechnet man oder ermittelt an einer Probe ihren Wassergehalt und setzt nun dem Teige so viel Öl oder Firnis hinzu, wie die trockene Farbe erfahrungsmäßig an Öl erfordert, wenn sie, trocken zerrieben, einen steifen butterartigen Ölteig bilden soll. Dann rührt man die Masse durcheinander, bis sie gleichförmig erscheint. Man bringt sie nun in eine kupferne oder eiserne Pfanne, im kleinen in Porzellan- oder Kupferschalen und verdampft das Wasser bei gelinder Wärme. Wenn die Masse hierbei eine gleichmäßige Konsistenz angenommen hat und keine Wasserdämpfe mehr entweichen läßt, oder heißer wird als 100°, oder wenn sie sich in Terpentinöl klumpenlos zerteilen läßt, dann ist die Farbe brauchbar, und soll sie zur feinsten Ölmalerei gebraucht werden, so kann sie nun mit leichter Mühe auf dem Reibsteine noch etwas verarbeitet werden. In größerem Maßstabe läßt man sie die Walzen passieren.

Über die Maschinen zum Zerreiben trockener Farben in Wasser und Öl soll als Ergänzung des im ersten Teile Gesagten folgendes angeführt werden. Als Farbmühle im großen gebraucht man im allgemeinen die im I. Teil beschriebene, zum Bleiweißmahlen dienende Vorrichtung, nämlich durch Dampf- oder Wasserkraft getriebene nasse Mühlen. Im kleinen kann man ganz dieselbe Einrichtung in kleinerem Maßstabe mit entsprechend kleinerem, verstellbarem und durch eine in das Mühleisen gesteckte Kurbel drehbarem Läufer anwenden. Oder man kann sich derselben Einrichtung bedienen, welche die Töpfer zum Mahlen ihrer Glasur anwenden, unter Benutzung passender härterer Steine, z. B. des Granits statt des Sandsteins.

Maschinen zum Abreiben in Öl sind außer dem alten Reibsteine, an welchem die meisten jetzt lebenden Maler noch ihre Kunst zu lernen angefangen haben, und der immer ein notwendiges Gerät in der Werkstatt des Malers für die Darstellung kleinerer Quantitäten Ölfarbe bleiben wird, sehr wenige brauchbar und praktisch befunden worden. Andererseits bin ich bei der Wichtig-

keit einer genügend feinen und zugleich schnellen, sowie billigen Verreibung überzeugt, daß jeder Maler, dem seine Reibsteine zu wenig oder zu teure geriebene Ölfarben lieferten, sich nach guten Maschinen umgesehen und sogar solche probiert hat, die von mechanischen Werkstätten angefertigt und ausgeboten werden. Es ist wohl richtig, daß viele derselben gute Dienste tun und zum gewöhnlichen Anstriche ein hinreichend feines Produkt liefern, aber niemals werden dieselben in dem Falle fein genug reiben oder höchstens durch noch größere Kraftverschwendung als beim Reibsteine, wenn man Farben anwendet, welche nicht im voraus das zarteste Pulver bilden und denen nicht zuvor alle körnige Beschaffenheit genommen ist.

Für die Darstellung der Ölfarben in Teigform oder von Butterkonsistenz, wenn sie nicht nach der oben berührten Weise aus wässerigem Teige erfolgen kann, verwendet man ebenfalls nur möglichst fein pulverisierte Farben. Man zerreibt sie am besten in bereits beschriebenen Maschinen.

Bei den Lackfarben gelten hinsichtlich ihrer mechanischen Beschaffenheit, ihrer Zerreibung und ihrer Anwendung als Öl- und Wasserfarbe alle die Umstände, welche ich oben für die mineralischen Farben angeführt habe. In bezug auf die vorstehend erörterte Herstellung von Ölfarbe aus wässerigem Teige liegen jedoch die Verhältnisse bei den Lackfarben insofern anders, als manche derselben die oben angegebene Erhitzung des Farbenteiges mit Öl zur Austreibung des Wassers nicht vertragen, teils wegen der empfindlicheren Natur ihrer organischen Farbstoffe, teils vermöge ihrer Zusätze. Beispielsweise ist die in Rede stehende Erhitzung mit Öl bei allen Lackfarben mit Stärkezusatz nicht anwendbar, andererseits aber auch nicht notwendig, da die stärkehaltigen Lackfarben im trockenen Zustande nie eine große Härte haben, sondern lose zusammenhängend und mehr pulverförmig sind, so daß die Herstellung der Ölfarbe aus denselben leicht durch Anreiben der trockenen Lackfarbe erfolgen kann.

Wenn die Farben in Wasser einen teigförmigen Zustand besitzen, oder von etwas dünnerer als Butterkonsistenz sind, mag diese Konsistenz durch Filtrieren oder Absetzen der Niederschläge, oder nach vorgängigem Schlämmen, Naßmahlen, Pressen usw. der Farben in der früher beschriebenen Weise erreicht sein, so sind sie in dieser Form für den Maler, als Wasserfarbe für Tüncher, sowie für Tapetenfabriken usw. brauchbar. Diese Konsumenten setzen den Teigen nun zweckentsprechende, meistens flüssige Stoffe zu, die als Bindemittel zwischen der Farbe und dem Gegenstande dienen, auf welchen erstere aufgetragen, aufgestrichen oder aufgedruckt werden soll. Solche Bindemittel sind Leimwasser, Gummi, Dextrin, Stärkekleister, Milch, Kalkmilch bei Kalkfarben. Die Anstriche von Kalk und Kalkmilch sind an und für sich ohne weiteres auf Mauern und Kalk- oder Steinwänden haltbar. Die Leimfarben halten auf Holzflächen gewöhnlich nur dann, wenn dieselben erst einen Firnisanstrich

erhalten haben und derselbe abgetrocknet ist. So halten auch auf Holzflächen und Mauern mit Kleister befestigte Tapeten nicht, sondern lösen sich bald wieder ab, wenn erstere nicht zuvor einen Firnisanstrich erhalten haben.

Die Wasser- und Kalkfarben sind als Anstrichfarben innerhalb der Wohnungen, wo sie nie naß werden, sehr brauchbar, finden daher auch hier in der Tat die häufigste Verwendung von seiten des Malers oder Anstreichers.

Wenn die Farben auf die angeführte Art in Öl oder Firnis abgerieben sind, entweder durch die Farbenfabrikanten oder den Maler selbst, so sind sie zwar immer als Anstrichfarben tauglich — wenigstens verlangt man das von den im großen Maßstabe hergestellten Farben —, aber sie eignen sich nicht zur Ausführung feiner Malereien. Bedarf der Maler zu letzterem Zwecke eine größere Menge Farbe, so bereitet er sich dieselbe, da ihm die Farben in Tuben für Kunstmaler zu teuer kommen würden, auf die Weise, daß er die gewöhnlichen Farben nachträglich in kleineren Partien auf dem Reibsteine noch entsprechend feiner zerreibt.

Wie die Ölfarben aber auch verwendet werden sollen, so begehrt man von ihnen, daß sie schnell trocknen. Hierzu kann der Fabrikant der eigentlichen Farbe, d. h. der färbenden Substanz, nichts beitragen, indem die Eigenschaften der Farben und Körper, welche sie ausmachen, sich nicht verändern lassen, ohne ihre Zusammensetzung selbst zu ändern, wodurch sie aber aufhören würden zu sein, was sie sind, oft gar nicht mehr eine Farbe. Auch ist in der Tat der Unterschied der Zeit, die zum Trocknen der Farben nötig ist, weniger von ihrer chemischen Natur als von ihren physikalischen Eigenschaften abhängig. Denn die Schnelligkeit, mit welcher eine Farbe trocknet, ist meistens abhängig von der Quantität an Öl, welche die Farbe zum Anmachen in Öl bedarf. Diese zur Herstellung einer gleichen Konsistenz erforderlichen Ölquantitäten sind aber bei den Farben sehr verschieden. Als Extreme für schnelles Trocknen kann man Bleiweiß nehmen, welches 10 Proz. Öl erfordert, um in fein zerriebener Gestalt Teigform anzunehmen. Als Extreme für langsames Trocknen mögen die Ockerarten gelten, welche für dieselbe Konsistenz 30 bis 36 Proz. an Öl oder Ölfirnis in Anspruch nehmen. Werden nun die beiden genannten Farben mit gleichviel Terpentinöl aufgestrichen und zwar gleich dick, so erhält man Schichten, wovon die dreimal soviel Öl haltende Schicht wenigstens dreimal soviel Zeit zum Trocknen brauchen wird. Durch Zusatz von Bleiweiß, Schwerspat usw. werden daher die Farben im allgemeinen schneller trocknend, weil dann die Ölmenge in der aufgestrichenen Schicht verhältnismäßig verringert wird.

Die tunliche Ausnutzung dieser Erfahrungssätze geschieht seitens der Maler einmal dadurch, daß sie kein fettes Öl, sondern nur Terpentinöl zum Verdünnen der in Öl angeriebenen Farben anwenden; ferner dadurch, daß sie die Farben,

welche viel Öl aufnehmen, nicht mit rohem Öl, sondern mit gut trocknendem Firnis anreiben, auf welche Weise auch diejenigen Fabrikanten verfahren, welche in Öl angeriebene Farben anfertigen. Bleifarben oder Farben, deren Hauptbestandteil Bleioxyd ist, trocknen im allgemeinen rasch, so auch die viel Schwerspat enthaltenden, weil sie nicht viel Öl verschlucken. Die Fabrikanten benutzen daher zum Anreiben solcher wenig Öl absorbierenden Farben nur rohes abgelagertes Leinöl, dagegen zu den viel Öl verschluckenden Farben in der Regel nur Leinölfirnisse. Jedoch werden letztere Farben auch zuweilen nicht mit Firnis angerieben, der stets von dunklerer Farbe ist, sondern mit Öl. In diesem Falle zerreibt man mit der Farbe einige Prozente Bleiglätte, welche dann denselben Effekt hervorbringt, als hätte man gekochtes Öl angewendet. Dieses Verfahren hat den Zweck, die Beeinträchtigung der Farbe durch gefärbten Firnis zu verhindern.

Auf der Oberfläche der in offenen Gefäßen enthaltenen, mit Leinöl oder Leinölfirnis abgeriebenen Farben, wo sie mit der Luft in Berührung stehen, bildet sich bekanntlich bald eine Haut. Diese besteht aus derselben Substanz, in welche sich das Öl allmählich beim Trocknen des Anstriches verwandelt und durch welche daher die eigentliche Farbe auf dem bemalten Gegenstande befestigt wird. Um diese rasche, unangenehme und für den Gebrauch der Farbe sehr hinderliche Hautbildung zu verhindern, bedeckt man die Farbenvorräte mit einer Schicht Wasser, die man von der steifen Farbe vor ihrem Gebrauche leicht wieder abgießen kann. Die Fabrikanten füllen die Farben neuerdings in Blechbüchsen, welche mit einem Deckel verlötet werden, wobei also durch den völligen Luftabschluß diese Hautbildung verhindert ist. Die Füllung der für Künstler fein geriebenen Farben in Tuben von Zinnfolie hat denselben Zweck. Da aber der Verschluß hier meist *nicht* vollkommen ist, so kann man die mit Farbe gefüllten Tuben bei sehr langem Aufbewahren in Wasser oder Terpentinöl legen und so den Luftzutritt verhindern.

Teils ist es bei der Verwendung trockener Farben Sache des Malers, welche Öle oder Firnisse er verwenden will, teils erfordert die Arbeit eine Auswahl je nach dem Glanze, den die Anstriche annehmen sollen, und je nach äußeren Einwirkungen, denen dieselben ausgesetzt sind. *Leinöl* und *Mohnöl* sind zu allen Anstrichen sehr anwendbar. Diese Öle werden um so schöner und um so geeigneter zum Anstrich, bei je gelinderer Temperatur sie mit einigen Prozenten Bleiglätte gekocht oder auch bloß zusammengerieben und stehen gelassen sind. Man kann sie dadurch bleichen, daß man sie in Flaschen von weißem Glase längere Zeit der Sonne aussetzt; ein Zusatz von Terpentinöl befördert dieses Bleichen. Um sie von Anfang an mit keiner dunkleren Farbe zu erhalten, als das Öl von Natur besitzt, kann man letzteres in ein Gefäß bringen, 1 bis 3 Proz. fein gemahlene Silberglätte nebst 1 Proz. Bleizucker zusetzen, in das

Gemisch einen Strom von Wasserdampf einige Stunden einleiten, darauf absetzen lassen und das Öl vom Wasser abziehen. Man erhält so einen gut trocknenden Firnis, der aber nicht völlig klar ist, weil er etwas Feuchtigkeit einschließt. Er zeigt jedoch beim Gebrauche keine nachteiligen Folgen und wird hell, wenn man ihn eine kurze Zeit auf 100 bis 110° erwärmt. Es ist schade, daß die letztbeschriebene Art der Firnisbereitung, welche ohne alle Gefahr ist, aus dem Grunde nicht ebenso gut für die Maler oder Fabrikanten paßt, weil ein kleiner Dampfkessel dazu nötig ist, welchen die Fabrikanten zu anderen Zwecken schon besitzen, den der Maler aber speziell zu diesem Behufe erst anschaffen müßte.

Es kann hier nebenbei erwähnt werden, daß zum Anreiben von Farben auch Harzöl verwendet wird. Beim Anstreichen mit solchen Farben, die mit Harzöl angerieben sind, trocknet das Terpentinöl usw. unter Zurücklassung des Harzes, welches die Farbe auf dem angestrichenen Gegenstande befestigt. Solche Anstriche mögen gute Dienste leisten auf haltbarem Material, wie auf Eisen, Steinen usw., aber das Holz werden sie nicht besonders schützen, weil die farbenhaltende Harzschicht mit der Zeit rissig wird und dann das Wasser eindringen läßt. Nur wenn auf Holz erst ganz dünne Anstriche gegeben werden, so daß das Harz in dasselbe eindringen kann, mögen solche Anstriche einigermaßen dem Zwecke entsprechen. Man gibt deshalb derartige, hauptsächlich als Schutzdecke des Holzes dienende Anstriche häufig ganz ohne Farbe und benutzt dazu oft den in England viel angefertigten, sogenannten Bright Varnish und Black Varnish, einen schwarzen Firnis, welcher aus Steinkohlenöl, Steinkohlenteer und darin gelöstem Harz oder Asphalt dargestellt wird und zum Anstriche von im Freien befindlichen Gegenständen: Stacketen, Planken, auch von Schiffen geeignet ist.

Sollen die Anstriche haltbar sein und nicht bald Fehler zeigen, so darf in keinem Falle etwa erst ein Grund mit Wasserfarbe gelegt werden, um nachher den Ölanstrich darauf mit Ersparnis zu machen. Denn solche Anstriche blättern jedenfalls nach einiger Zeit ab, so daß bei denjenigen Ölfarbenanstrichen, welche ein vorzeitiges Abblättern zeigen, gewöhnlich eine Wasserfarbengrundierung vorliegt.

Wenn Lackfirnisse bei Malereien und Anstrichen zu dem Zwecke in Anwendung kommen, um besonders glänzende Flächen zu erzielen, so wird zuweilen die Malerfarbe erst mit Öl aufgetragen und dann mit Lackfirnis der Glanz gegeben. Obgleich nun die derart hergestellte Arbeit dem Ansehen nach nichts zu wünschen übrig läßt, so ist doch auch dieses Verfahren durchaus zu tadeln. Denn die aufgetragenen verschiedenartigen Schichten blättern entweder ebenso ab wie im obigen Falle, oder sie zerreißen, weil ihre beiderseitige Ausdehnung verschieden ist, also die eine oder andere Schicht bei Temperaturwechseln nach-

geben muß, nachdem beide trocken geworden sind und dann ihre Elastizität verloren haben. Zur Vermeidung dieses Übelstandes tut der Maler am besten, er verwendet einen fetten Lackfirnis, d. h. einen mit Leinölfirnis gemischten Kopalfirnis, sowohl zum Anstrich als zum Lackieren, so daß beide dünn aufgetragenen Schichten eine gleichartige Masse bilden. Rissige, alte Anstriche haben gewöhnlich die obige Veranlassung, ebenso rissige Gemälde, welche auf einen Grund gemalt sind, der durch ganz andere Anstrichsmateriale hergestellt ist, als die darauf befindliche Malerei hinsichtlich der angewendeten Öle oder Firnisse. Hierzu kommt außerdem, daß ein mit Ölfirnissen angefertigtes Gemälde etwa mit der Zeit, wenn es seinen Glanz verloren hat, oft noch ein- oder mehreremal mit wieder anderen Firnissen retuschiert ist.

Zur Malerei und zum Anstrich auf einem Material, welches sich biegt oder windet, ausdehnt und zusammenzieht, sind nur solche Lackfirnisse empfehlenswert, welche eine gewisse Menge Leinölfirnis enthalten, denn dieser Firnis macht den Anstrich zähe und elastisch, so daß der letztere kleinen Bewegungen und Biegungen nachgibt, ohne zu zerreißen. Dammarfirnis behält wohl eine Zeitlang elastische Beschaffenheit, wobei er gern klebrig bleibt; aber zuletzt trocknet er doch aus und zerreißt dann auf biegsamen Flächen um so leichter, als ein Zerreißen dieses Firnisses vermöge seiner erheblichen Ausdehnungsfähigkeit schon auf unbiegsamen Flächen nach einiger Zeit eintritt.

Beim Lackieren mit Polierung, wobei keine Deckfarben angewendet werden, sondern das Material, gewöhnlich Holz, nur eine Farbe erhält, entweder durch Beizen oder lasierende Lacke oder lackähnliche Farben, z. B. Acajoulack, Mahagonibraun, gebrannte Terra de Sienna, kann die färbende Schicht durch jede Art Firnis aufgetragen und eingerieben werden. Ebenso kann das Lackieren nachher mit Kopal- oder Spritlackfirnissen erfolgen. Die Schichten, die hier auf geschliffene Flächen aufgetragen werden, sind so dünn, daß sie dem Zerreißen gewöhnlich nicht unterworfen sind.

Oft sind käufliche Lackfirnisse nicht das, wofür sie ausgegeben werden, und der Maler erlebt dann leicht Verdrießlichkeiten, indem die ungenügende Beschaffenheit solcher Lacke erst nach ihrer Verarbeitung in den damit hergestellten mangelhaften Anstrichen hervortritt, welche daher seine Arbeitsweise nicht empfehlen. Für den Maler ist es also stets von Vorteil und es gibt ihm von vornherein eine Garantie und Beruhigung, wenn er mit selbst angefertigten Lacken arbeitet, wofern er nicht Abnehmer solcher Firmen ist, die stets reelle Ware liefern, und solche Firmen gibt es auch. Aber oft ist der Preis das Verführerische. Man kauft billig, ohne zu bedenken, daß reelle Fabrikanten ja auch billig liefern würden, wenn solches bei guter Ware möglich wäre. Die Bereitung der wichtigsten Lackfirnisse ist daher nachstehend angegeben.

Kopallack kann niemals ganz weiß oder farblos hergestellt werden, und ein im Handel etwa dafür ausgegebener farbloser Lack ist gewiß kein Kopallack. Der Maler bereitet letzteren am zweckmäßigsten in der Weise, daß er sich ziemlich ungefärbten, am besten Cowrie Kopal, verschafft, denselben schmilzt und nachher weiter verarbeitet. Die richtige Ausführung des Schmelzens ist die Hauptsache. Im kleinen Maßstabe, den Verhältnissen des Malers angemessen, verfährt man dabei am besten so, daß man sich von gutem haltbaren Töpferton einen Topf machen läßt, der aber statt mit einem Boden in einen Trichter mit Trichterröhre endigt, die etwa 18 bis 20 cm lang ist. Diesen Topf setzt man in eine blecherne Kohlenpfanne mit oder ohne Rost, die in der Mitte ein Loch hat, durch welches die Trichterröhre geht. Man umgibt dann den Topf mit Kohlen, zündet sie an und wirft den Kopal hinein, der in dem Maße, wie er schmilzt, durch das Trichterrohr herausläuft, also nicht überhitzt werden kann. Unter die Röhre stellt man ein Gefäß mit kaltem Wasser, das man, wenn die Kohlenpfanne einen Rost hat, mit einem Deckel bedeckt, durch den das Trichterrohr geht, so daß keine Asche von oben in das Gefäß fallen kann. In dem letzteren erstarrt nun der geschmolzene Kopal. Wenn der sämtliche in den Topf gefüllte Kopal geschmolzen ist, so füllt man frischen nach, bis eine gegebene Portion auf diese Art verarbeitet ist. Man nimmt den geschmolzenen Kopal nachher aus dem Wasser, trocknet ihn vor seiner Verwendung auf einer warmen Stelle aus, füllt ihn in Flaschen und übergießt denselben mit Terpentinöl, welches ihn nach und nach auflöst. Sollte die Auflösung trübe sein, so erwärmt man sie vorsichtig einige Zeit über dem Feuer und läßt sie noch heiß durch Leinwand laufen. Man verdünnt nötigenfalls zu der speziell gewünschten Konsistenz.

Fetten Kopalfirnis erhält man leicht, wenn man Leinölfirnis zum Kochen erhitzt, ihn vom Feuer hebt und dann nach und nach von obigem Kopalfirnis nach Bedarf zurührt. Diese Arbeit darf jedoch in Rücksicht auf den dabei gebildeten leicht entzündlichen Terpentinöldampf niemals in der Nähe von Feuer oder Licht ausgeführt werden, ebenso ist eine Überhitzung des Ölfirnisses zu vermeiden, weil sonst beim Zusetzen des Kopallacks durch die plötzlich und in großer Menge erfolgende Verdampfung des Terpentinöls sehr leicht ein vehementes Übersteigen der Masse erfolgt.

Kommt es nicht sehr auf die Farbe des fetten Kopalfirnisses an, so kann man auch Kopal in einer Kupferpfanne unter Umrühren mit einem Eisenstabe schmelzen, bis er vollständig und schaumfrei flüssig geworden ist. Man setzt alsdann Leinölfirnis unter Umrühren hinzu, in welchem sich der Kopal bald völlig auflöst, nimmt nach erfolgter Auflösung die Pfanne vom Feuer und setzt nun Terpentinöl ebenfalls unter Umrühren hinzu, um so mehr, je dünner der Firnis werden soll.

Der auf letztere Weise bereitete Firnis muß einige Zeit stehen, damit sich Unreinigkeiten absetzen. Verdünnt man aber mit Terpentinöl hinreichend, so kann er auch warm filtriert werden.

Beim Schmelzen des Kopals entwickeln sich sehr stechende Dämpfe eines brenzlichen flüchtigen Öls. Man nimmt das Schmelzen daher am besten im Freien oder unter einem gut ziehenden Schornstein vor. Im Großen hat man sowohl zum Schmelzen des Kopals als zur Entfernung dieser höchst beschwerlichen, die Augen angreifenden Dämpfe besondere Vorrichtungen.

Dammarfirnis, den man auch beiden vorhergehenden Firnissen zusetzen kann, und welcher fast ganz ungefärbt ist, so daß derselbe sich vorzüglich zur Verarbeitung weißer Farben eignet, obwohl er mit der Zeit rissig wird, kann man dadurch bereiten, daß man das Dammarharz in emaillierten Eisengefäßen schmilzt, bis es nicht mehr schäumt, sondern klar fließt, worauf man Terpentinöl zusetzt, welches den Dammar löst. Die heiße Lösung filtriert man dann durch Leinwand. Eine andere Bereitungsweise des Dammarfirnisses besteht darin, daß man das Dammarharz ohne weiteres mit Terpentinöl übergießt, in welchem es sich leicht und nach und nach löst. Aber die letztere Lösung wird niemals hell und durchsichtig, sondern bleibt stets opalisierend, weil ihr das im Dammar enthaltene Wasser beigemengt ist, das nach dem ersten Verfahren beim Schmelzen des Harzes entweicht. Eine dritte Bereitungsweise, welche den Dammarfirnis zugleich wasserklar und weniger gefärbt liefert, als nach dem ersten Verfahren durch Auflösung des geschmolzenen Harzes, ist die folgende. Man erhitzt 1 Gewichtsteil Dammar mit 4 Gewichtsteilen Terpentinöl so lange, bis einerseits alles Harz gelöst ist, was rasch erfolgt, und bis andererseits keine Wasserdampfblasen mehr aus der Masse entstehen und austreten, sondern das Terpentinöl ruhig kocht. Man gießt die Lösung alsdann durch Leinwand oder ein feines Messingsieb, um Reste und Unreinigkeiten, die im Harze enthalten sind, zurückzuhalten, worauf der Firnis fertig ist. Er ist dann ebenso klar als der aus geschmolzenem Dammarharz bereitete Firnis. Daß auch diese Erhitzung mit Vorsicht und unter Abhaltung jeder Flamme geschehen muß, ist selbstverständlich. Überhaupt muß man zur Begegnung von Feuersgefahr beim Leinöl- oder Firniskochen stets etwas Sand, sowie einen Deckel oder ein Blech zur Hand haben, um das Gefäß, dessen Inhalt etwa in Brand geraten ist, sofort mit dem Blech zu bedecken und diese Bedeckung mit dem kalten Sande zu überschütten.

Der Bernstein gibt nur einen dunkeln oder fast schwarzen Lackfirnis. Letzterer wird in Fabriken hergestellt, in welchen man den Bernstein zugleich auf Bernsteinsäure verarbeitet. Das Schmelzen des Bernsteins kann in der oben beschriebenen Vorrichtung zum Kopalschmelzen mit der Abänderung erfolgen, daß man das trichterförmige Schmelzgefäß, welches auch von Kupfer sein kann, mit einem durch Lehm zu verstreichenden Deckel versieht und das

Harz statt in Wasser direkt in Leinölfirnis fließen läßt, den man nachher noch mit dem Ungelösten erwärmt und bei etwa noch zu dicker Konsistenz mit Leinölfirnis oder Terpentinöl verdünnen kann.

Seitdem das Zinkweiß in Gebrauch gekommen ist, wird zum Anstrich für dasselbe ein bleifreier Leinölfirnis aus dem einleuchtenden Grunde benutzt, damit der Zinkweißanstrich nicht die uns aus früherem bekannte üble Eigenschaft bleihaltiger Farben erhält, sich durch schwefelhaltige Gase zu schwärzen. Zur Herstellung eines solchen bleifreien Firnisses wird Leinöl mit sogenannten Sikkativen angerieben und das Zerriebene einer größeren Portion kochenden Leinöls zugesetzt. Diese trockenen Sikkative bestehen aus borsaurem Manganoxydul oder auch aus Manganoxydhydrat, das zu diesem Behufe ganz eisenfrei sein soll.

Neuerdings kommen flüssige Sikkative im Handel vor, welche durch Kochen von Leinöl mit fein gemahlenem Braunstein erhalten werden, wobei das Öl stark schäumt und sich so verändert, daß es eine sirupartige oder noch dickere Konsistenz annimmt. Man verdünnt es dann nach und nach mit Terpentinöl und erhält so eine dunkelbraune Flüssigkeit, welche, den Ölen und Firnissen in geringen Mengen zugefügt, diesen die Eigenschaft erteilt, schnell zu trocknen.

Gewisse Farben, namentlich die als Kalkfarben gebrauchten, lassen sich statt mit anderen Bindemitteln mit aufgelöstem Wasserglase, welches jetzt bekanntlich eine gängige Handelsware ist, auftragen und zugleich glänzend machen. Aber ich vermute, daß solche Wasserglasanstriche auf Holz weniger schützend sind als Öl- oder Harzanstriche. Will man dem Holz nicht bloß eine wohlfeile Farbe geben, sondern es auch konservieren, so ist dazu das schwedische Verfahren vorzüglich, welches man seit Jahrhunderten unter Benutzung der Rotfarbe „Fahlunrot" anwendet, indem man Roggenmehlkleister kocht, in demselben Eisenvitriol löst, in das Gemisch Leinöl oder etwas Fischtran rührt und schließlich die genannte Rotfarbe zusetzt. Der damit erzielte Anstrich auf Holz trotzt allen Einflüssen der Witterung, denn der Eisenvitriol, welcher nach und nach in das Holz dringt, zerstört dessen fäulniserregende Bestandteile und konserviert es dadurch sehr gut. Damit die Farbe festsitzt und auch gut in das Holz dringt, dürfen die Flächen des letzteren nicht gehobelt, sondern müssen rauh sein, wie an Balken und ungehobelten Brettern.

Zinkweiß kann auf allen Flächen auch mit einer Lösung von basischem Chlorzink, von 58° Bé, welche mit Gelatine- oder Leimlösung und etwas Weinstein versetzt ist, angestrichen werden. Der Anstrich erhärtet rasch, wird glänzend und wirkt auf Holz gleichfalls fäulniswidrig.

Untersuchung der Ölfarben. Es ist oft zweifelhaft, ob die im Handel vorkommenden Ölfarben in Tuben wirklich das sind, was dieselben ihrer Bezeichnung gemäß sein sollen. Andererseits führen diese Ölfarben, wie wir

gesehen haben, häufig unbestimmte Handelsnamen, z. B. Vert Emeraude, Lack Robert, Van Dyk-Braun, welche entweder willkürlich gewählt oder von einer Eigenschaft oder zufälligen Ähnlichkeit oder von dem ersten Fabrikanten der Farbe usw. abgeleitet sind, aber die Zusammensetzung der letzteren, die natürliche Abstammung derselben oder die Gattung, zu welcher sie gehört, nicht ausdrücken. In diesen Fällen kann der Konsument die durch sein Interesse gebotene Gewißheit über den Bestand einer derartigen Farbe nur durch eine Untersuchung derselben erlangen, welche nach folgender Anleitung ausgeführt werden kann.

Zunächst ist behufs der Isolierung der eigentlichen festen Farbensubstanz die Ölfarbe von ihrem Öle zu befreien. Dies geschieht am besten dadurch, daß man eine gewogene oder ungewogene Quantität Ölfarbe in ein kleines Glasfläschchen bringt und mit Äther so lange schüttelt, bis sich die Farbe völlig in Flocken oder Pulver zerteilt hat und sich zu Boden setzt. Man gießt alsdann den Äther hell ab, schüttelt den Rückstand noch einmal mit einer neuen Quantität Äther, worauf man nach dem Absetzen wieder dekantiert; dann gießt man das Ungelöste auf ein Filter, wäscht die Masse auf demselben noch mehrere Male mit Äther, zuletzt mit starkem Weingeist nach und läßt schließlich die ausgewaschene Farbe trocknen. Die letztere kann man dann oft schon nach ihrem äußeren Ansehen qualifizieren, vorausgesetzt, daß man mit der Beschaffenheit der meisten Farben vertraut ist. Genügt das Äußere der Farbe nicht zu ihrer Bestimmung, so werden einige Versuche mit Säuren, Alkalien, das Verhalten beim Glühen für sich oder mit Salpeter dartun, zu welcher Gattung die Farbe gehört, indem sich ihre Bestandteile dabei wenigstens teilweise zu erkennen geben. Dasselbe Verfahren wird bei anderen in Öl abgeriebenen, aber nicht in Tuben vorkommenden, ebenso bei denjenigen Farben angewendet, welche mit Harzöl angemacht sind. Durch Wägung der zur Untersuchung genommenen Ölfarbe einerseits und des vom Öle befreiten Trockenrückstandes andererseits erfährt man selbstverständlich aus der Differenz die Gewichtsmenge des zum Anreiben verwendeten Öls. Auch über die Natur des letzteren kann man hierbei Aufschluß erhalten. Die zum Anreiben der Tubfarben verwendeten Öle sind immer gebleichtes oder ungebleichtes Leinöl oder Mohnöl oder deren Firnisse. Läßt man den zum Extrahieren der Ölfarbe benutzten Äther verdunsten, so bleibt das Öl mit seiner eigenartigen Farbe zurück. Ist das Bindemittel ein Bleifirnis, so wird es beim Schütteln mit Schwefelammonium nach einiger Zeit gebräunt, im anderen Falle behält es seine Farbe oder gibt nur eine weiße Emulsion.

B. Zur Herstellung von sog. Honig-, Gummi- oder Aquarellfarben.

Diese Farben werden in geringeren Quantitäten als die unter A. erörterten Farben angefertigt und fast nur bei der seltener ausgeübten Aquarellmalerei

verwendet. Man benutzt zu ihrer Herstellung einen großen Teil derselben Farben wie für die Ölmalerei, namentlich solche, welche lasieren und sich den Lacken ähnlich verhalten, oder Lacke sind. Sie werden in Gemischen von wässerigem Gummi und Honig, Honig und Leimwasser oder Auflösung von Hausenblase zur Konsistenz dicker Teige, und zwar aufs Feinste abgerieben. Denn die Güte dieser Produkte beruht einesteils auf dem Verteilungsgrade der angeriebenen Farbe, anderenteils auf einer richtigen Mischung der Bindemittel, welche für diese Farben der Art sein sollen, daß die fertigen Farbenteige nur langsam trocknen und in den Tuben oder Näpfchen, worin sie verschickt werden, ihre Teigkonsistenz lange Zeit beibehalten. Um daher diesem Austrocknen vorzubeugen, füllt man die feuchten Farbenteige gegenwärtig teils in ebensolche Tuben aus Zinnfolie, wie zur Verpackung von Ölfarben benutzt werden, teils in Näpfchen oder vierkantige Kästchen von Fayence, teils und zwar zurzeit häufiger in ebensolche Kästchen von Zinnfolie, welche dann noch weiter in Zinnfolie eingehüllt sind. In dieser Teigform und Verpackungsart heißen die Farben mit der englischen Bezeichnung Moist-Colours (moist, feucht).

Die Lösungen des Gummis, des Leims oder der Hausenblase müssen natürlich rein und durch Leinwand filtriert sein, ehe man sie verwendet. Den Honig reinigt man dadurch, daß man ihn in seinem vierfachen Gewichte Wasser auflöst und die Lösung unter stetiger Entfernung des Schaumes soweit eindampft, bis sie beim Erkalten Sirupskonsistenz annimmt. Gewöhnlich wird solcher Honig noch mit $^1/_3$ Volum einer ebenso dicken Lösung von Gummi-Tragant versetzt und dieses Gemisch in verschlossenen Flaschen verwahrt. Bildet sich darin nach einiger Zeit ein Bodensatz, welcher aus kristallisiertem Krümelzucker besteht, so verwendet man trotzdem die Flüssigkeit als gutes Bindemittel. Benutzt man zugleich Leimlösung, so wird diese für sich vor dem Zerreiben der Farbe zugegeben.

Sollen die mit Aquarellfarben ausgeführten Malereien den mit Ölfarben hergestellten Arbeiten an Glanz und Haltbarkeit nahe kommen, so werden den erstgenannten Farben Copaivabalsam, Wachs und Harze in geringer Menge, nämlich höchstens in einer solchen Quantität zugesetzt, daß die Farben noch die für ihre Anwendung erforderliche Adhäsion gegen die wässerigen Bindemittel behalten. Zu diesem Behufe erhitzt man beispielsweise 4 Tle. Copaivabalsam in einer Porzellanschale mit 1 Tl. Mastix und $^1/_4$ Tl. gebleichtem Bienenwachs, bis Mastix und Harz geschmolzen sind. Es werden nun 5 Tle. eines dicken Schleimes von arabischem Gummi eingerührt und so lange durchgearbeitet, bis die Masse eine gleichförmige, beim Erkalten weiß erscheinende Salbe geworden ist. Mit dieser Salbe reibt man die trockenen Farben zuerst an, setzt aber nur so viel davon zu, bis das Farbenpulver krümlich wird und sich ballt, nicht etwa

so viel, daß es teigförmig und glatt wird oder Glanz annimmt. Das Gemenge wird in diesem Zustande gut durchgearbeitet, dann einige Zeit in Ruhe gelassen, wodurch sich die harzartigen Teile mehr mit der Farbe vereinigen, und nun mit dem obigen Gemisch von gereinigtem Honig und Tragantlösung zu einer glänzenden feinen Masse zerrieben, welche man noch durch Zutröpfeln von Wasser verdünnen kann.

Nach dem völligen Zerreiben, welches in größeren Fabriken auf die bei den Tuschen anzugebende Weise geschieht, werden die teigförmigen Farben nun in Tuben, Kästchen von Zinnfolie, früher mehr in Porzellannäpfchen gefüllt. Auch in trockenen runden und viereckigen Stücken kommen so hergerichtete Farben namentlich von Frankreich aus in den Handel. Die englischen Ackermannschen Tuschfarben scheinen ebenso hergestellt zu sein. Die trocken in den Handel kommenden Aquarellfarben sind alle zunächst im halbtrockenen Zustande mit Firma, Fabrikzeichen und Namen der Farbe durch Pressen in Stahlformen versehen und hierauf erst vollständig getrocknet.

Die französischen trockenen, halbe und ganze Kuchen bildenden Aquarellfarben werden im Handel Le France-Farben genannt, von Le France, einem früheren Fabrikanten, während die entsprechenden englischen Aquarellfarben als Ackermannsche Farben bezeichnet werden. Wo in dem obigen Verzeichnisse nicht alle drei Namen angegeben sind, kommen die betreffenden Farben in Deutschland entweder nur unter dem französischen Namen oder nur unter dem deutschen vor. Wo die englischen Bezeichnungen nicht angegeben sind, fehlen sie in den englischen Registern.

Untersuchung der Aquarellfarben und Tusche. Die S. 441 bezüglich der Ölfarben hervorgehobene Ungewißheit, ob die Beschaffenheit einer Farbe ihrer Handelsbezeichnung entspricht und wie eine im Handel unbestimmt bezeichnete Farbe wirklich zusammengesetzt ist, besteht ebenso bei den Aquarell- und Tuschfarben, so daß auch über den Bestand der letzteren sicherer Aufschluß nur durch eine Untersuchung erlangt werden kann, deren allgemeiner Gang hierunter angegeben ist. Da die meisten den in Rede stehenden Aquarellfarben usw. zugrunde liegenden mineralischen und anderen Farbstoffe in Wasser unlöslich, deren Bindemittel jedoch größtenteils darin löslich sind, so isoliert man die ersteren von den letzteren durch Einweichen der Farbe in Wasser, Zerrühren darin, Dekantieren, wiederholtes Auswaschen und Filtrieren. Nur der Indigocarmin kann in der angegebenen Weise nicht von dem Bindemittel getrennt werden, da er in Wasser löslich ist. Sind außer den wasserlöslichen Bindemitteln noch harz- oder wachsartige usw. Bindesubstanzen vorhanden, so werden dieselben durch Digestion der auf obige Weise mit Wasser behandelten und wieder getrockneten Farben mit Äther oder Schwefelkohlenstoff oder Benzin bei gelinder

Wärme ausgezogen und durch nachfolgendes Auswaschen der Farben mit den bemerkten Flüssigkeiten vollständig entfernt. Die hierdurch isolierten Farbstoffe oder Farben lassen sich nun größtenteils schon am äußeren Ansehen erkennen. Wo dies nicht der Fall ist, müssen natürlich Reagenzien in gleicher Weise wie bei den aus Ölen abgeschiedenen Farben zur näheren Bestimmung angewendet werden.

Die Untersuchung der in den Aquarellfarben vorhandenen Bindemittel, welche aus Gummi, tierischem Leim sowie (bei feucht bleibenden Moist-Farben) aus Honig, endlich auch aus Harz, Wachs und Balsamen (vgl. S. 442) bestehen können, beschränkt sich bei der Schwierigkeit exakter quantitativer Bestimmung meistens auf einen qualitativen Nachweis dieser Substanzen und auf eine annähernde Ermittelung ihres Mengeverhältnisses.

Zum Nachweise der wasserlöslichen Bindemittel wird deren durch Extrahieren der Aquarellfarben mit Wasser erhaltene Lösung filtriert und sehr stark eingedampft, worauf man von der konzentrierten Flüssigkeit je 1 Tropfen auf 3 verschiedene Uhrgläser bringt. Zu dem Tropfen im ersten Uhrglase setzt man einige Tropfen einer hellen reinen Galläpfelinfusion oder Tanninlösung. Gerinnt der Tropfen und scheiden sich weiße Flocken aus, so enthält das Bindemittel tierischen Leim. Zu dem Tropfen im zweiten Uhrglase gießt man starken Weingeist. Dieser macht bei Gegenwart von Gummi den Tropfen weiß, und läßt man das Gemisch stehen, so erscheint das Gummi als weißes Pulver gefällt. Der Tropfen im dritten Uhrglase dient zur Ermittelung des Zuckers aus Honig, welcher schon durch den Geschmack zu erkennen ist. Zum weiteren Nachweise tropft man auf die Probe im dritten Uhrglase etwas weinsaures Kupferoxydkali und läßt einige Stunden stehen, worauf sich bei Gegenwart von Honig rötlichgelbes Kupferoxydul als feines Pulver ausscheidet.

Bei den Aquarellfarben, in welchen neben den wasserlöslichen Bindemitteln zugleich Wachs, Harze oder Balsame enthalten sind, bleiben letztere Stoffe nach dem Behandeln der Farben mit Wasser bei der eigentlichen Farbe zurück, welche alsdann zuweilen kaum trocken wird. Zur Abscheidung der bemerkten harzigen usw. Stoffe extrahiert man die von der Wasserbehandlung zurückgebliebene Farbensubstanz, nachdem sie sich beim Trocknen nicht weiter verändert, mit Äther, Benzin oder Schwefelkohlenstoff, welche Wachs, Harze usw. auflösen, die dann nach Verdunstung des Lösungsmittels zurückbleiben. Eine vollständige und quantitativ genaue Trennung der so abgeschiedenen Zusätze im einzelnen ist nur schwierig auszuführen, es sei denn, daß man von vornherein größere Mengen von Farbe der Untersuchung unterwirft. Der erhaltene Rückstand kann jedoch zum qualitativen Nachweise seiner näheren Bestandteile auf folgende Weise untersucht werden. Kocht man denselben in einem Probegläschen, in welchem man ihn auch gleich austrocknen lassen kann, mit Borax und

Wasser, so löst dieser, in hinreichender Menge zugesetzt, alles Harz auf. Auf der Lösung schwimmt ätherisches Öl oder der im Copaivabalsam etwa enthaltene Kohlenwasserstoff, während vorhandenes Wachs ungelöst zurückbleibt. Trennt man die Boraxlösung, welche man zu diesem Behufe stark verdünnen kann, vom Ungelösten, und filtriert sie, wobei die geringen Mengen flüchtiger Kohlenwasserstoffe am trocken angewendeten Filter hängen bleiben, so trübt sich dieselbe beim Erkalten oder bei Zusatz einer geringen Quantität Säure, wenn ein Harz vorhanden war. Scheidet man letzteres durch Säurezusatz aus der Boraxlösung warm aus, so vereinigt es sich zu einem kleinen Klumpen und nach dem Erkalten und Trocknen kann man an seiner Konsistenz einigermaßen die Natur des Harzes erkennen.

Einige wenige Aquarell- oder Tuschfarben, deren Farbstoff hauptsächlich Harz ist, wie Gummi-Gutta, Drachenblut, lösen sich nach dem Auswaschen mit Wasser in obigen Lösungsmitteln. Derartige Farben haben natürlich, weil sie selbst Harze sind, nicht noch Zusätze von Harz erhalten. Kocht man sie nach dem Auswaschen mit Wasser mit wässerigem Borax, dem man etwas Natronlauge, aber nur in Tropfen, zusetzen kann, so lösen sie sich ebenfalls und lassen Wachs zurück, im Falle dieses zugesetzt war.

Wenn die Vorzüglichkeit der in Rede stehenden Farben nicht etwa nur auf der feinen Zerteilung und Zerteilbarkeit des angewendeten Farbenmaterials, sondern auch auf der Qualität der Bindemittel beruht, so gibt das obige Untersuchungsverfahren die Mittel an die Hand, die Natur dieser Bindemittel zu erkennen. Die genaue Quantität der letzteren läßt sich jedoch, sofern es sich um die Nachbildung einer bestimmten Farbe handelt, leichter durch vergleichsweise angefertigte Probemischungen ermitteln, als durch eine chemische Analyse, welche, wenn sie genau sein soll, eine hier nicht vorauszusetzende vollkommene Sicherheit in analytischen Arbeiten erfordert.

C. Zur Herstellung von Tuschen.

Die Ackermannschen und Le France-Aquarellfarben, welche in ganzen und halben viereckigen Täfelchen oder runden Kuchen von der Form einer Münze in der Größe eines Zweimarkstückes und darunter im Handel vorkommen, können auch als Tusche dienen und werden tatsächlich als solche angewendet. Die Bereitung derjenigen ähnlichen Farben, welche im Deutschen allgemein Tusche genannt werden und weniger für Aquarellmalerei, als zum Kolorieren von Zeichnungen bestimmt sind, wird in einigen Gegenden von Deutschland in sehr großem Maßstabe betrieben, namentlich in thüringischen Städten, wie Saalfeld, Koburg usw. Der eigentliche Maler benutzt diese Farben nicht. Es können zu ihrer Herstellung alle möglichen Farben verwendet werden und je nach Beschaffenheit dieser und der Art ihrer Verarbeitung

erhalten sie verschiedene Benennungen, feine, extrafeine, Ackermannsche usw. oder ordinäre Tusche. Letztere werden nur als Spielzeug für Kinder angefertigt und gelangen, in mehr oder minder ausgestattete Tuschkästchen eingelegt, in den Handel.

Die deutsche Tusche bildet stets vierkantig geformte Stückchen, jedoch von verschiedener Größe. Zu ihrer Herstellung wird die Farbe, wenigstens für feinere Sorten, ebenso abgerieben wie für Aquarellfarben, und zwar mit einem in Wasser nicht zu schwer löslichen Bindemittel, dann zum steifen Teige eingetrocknet, hierauf in stählernen Formen gepreßt und schließlich völlig getrocknet. Statt durch mühevolles Zerreiben kann man einigen Farben wohl auch durch sehr vorsichtiges Schlämmen die nötige Feinheit erteilen, ihnen das Bindemittel alsdann zusetzen und die Masse zu dickerer Konsistenz eintrocknen. Das Bindemittel besteht entweder nur aus derjenigen Lösung, die recht weißer Leim mit kaltem Wasser zu geben imstande ist, oder aus dieser und einer wässerigen Auflösung von Gummi arabicum oder Gummi-Tragant, der man auch wohl etwas Zucker zufügt. Die Zusammensetzung des Bindemittels muß sowohl hinsichtlich der Qualität als auch der Quantität seiner einzelnen Bestandteile für jede Farbe durch Versuche besonders ermittelt und die Mischung so hergestellt werden, daß sich die Stücke gut pressen lassen und nach dem Pressen nicht elastisch sind (was bei Anwendung von Leim allein der Fall sein würde), daß sie ferner beim Trocknen nicht zerreißen und Sprünge bekommen, auch beim Gebrauche nach dem Trocknen sich ohne Mühe erweichen und mit dem Pinsel verwaschen lassen. Diese Versuche machen keine Schwierigkeit, und wenn man etwa 4 bis 6 Mischungen probeweise anfertigt, so wird man bald erfahren, welche derselben für die Farbe am geeignetsten und wieviel davon als Zusatz nötig ist. Zuviel Bindemittel, namentlich Gummi, hat zur Folge, daß die Farben leicht zerreißen, wenn sie trocken geworden sind. Zucker wirkt diesem Umstande sehr entgegen.

Die beste Konsistenz für das Pressen ist die Härte des Talgs, und es hat keine Schwierigkeit, dieselbe durch Versuche zu ermitteln. Die nach dem Trocknen erfolgende Einlegung der Tusche in Kästchen ist bekannt, sowie die übrige Ausstattung derselben für den Markt.

Zu feinen Tuschen im allgemeinen, welche zum Zeichnen dienen, werden nicht allein feinere oder bessere Farben angewendet, sondern letztere werden auch entweder durch Zerreiben oder durch Schlämmen zur größtmöglichen Zerteilung gebracht, ehe man sie mit dem Bindemittel versetzt. Das Zerreiben kann allerdings auch mit dem Bindemittel auf einem harten gewöhnlichen Reibsteine, wie beim Reiben in Öl, vollzogen werden, wenn man nicht Gelegenheit hat, sich durch Schlämmen fein verteilte Farben zu verschaffen. In Tuschfabriken werden dazu aber auch Maschinen verwendet, die im wesentlichen aus einer

Reihe eiserner Walzen bestehen, welche sich mit ungleichförmiger Geschwindigkeit an der Peripherie, also unter Reibung, nebeneinander umdrehen und zugleich die Farben 10- bis 12mal nacheinander durchdrücken, worauf sie an der letzten Walze abgestreift werden. Diese Maschinen sind kostbar und lassen sich jedenfalls leicht durch diejenige Reibmaschine ersetzen, welche ich zum Zerreiben in Öl angegeben habe. Manche Farben lassen sich keineswegs durchs Schlämmen fein genug erhalten, wie z. B. das Schweinfurter- oder Englischgrün. An diesen sowie überhaupt bei allen Farben von kristallinischer Beschaffenheit muß das Reiben natürlich jedesmal vollzogen werden.

Zum Zerreiben der Farben mit ihren Bindemitteln im großen bedienen sich die Fabriken auch derselben Maschinen, wie zum Zerreiben der Ölfarben für Kunstmalerei, nämlich eines Systems von Walzen, wie es früher erwähnt ist. Für die Erdfarben und einige andere Mineralfarben können die Walzen aus Kupfer und Stahl bestehen, aber für andere Farben müssen Steinwalzen benutzt werden, welche überhaupt die besten sind, da die Metalle häufig Einfluß auf die Farben haben und sie teilweise zersetzen.

Zu ordinären Tuschen werden gewöhnlich nur billige und Erdfarben genommen, und es wird bei ihrer Herstellung weniger auf hohen Grad der Verteilung gesehen, als bei den feinen Tuschen. Eine Wohltat wäre es aber, wenn von den Verfertigern auch darauf gesehen würde, daß aus dem Sortiment die giftigeren Farben wegbleiben, da diese Arten Tusche in kleinen Kästchen *hauptsächlich als Spielzeug* für Kinder gebraucht werden, welche nicht den Verstand haben, mit der nötigen Vorsicht damit umzugehen, sie zuweilen mit dem Mund befeuchten und somit in Gefahr sind, sich zu vergiften.

Äußere Kennzeichen einer guten Tusche gibt es nicht, denn diejenigen Fabriken, welche so gute Waren auf den Markt bringen, daß sie gesucht werden, und damit ihre Ware bekannt sei, derselben ein besonderes Äußere geben, finden hinsichtlich der äußeren Ausstattung der Tusche eine so schnelle und genaue Nachahmung, daß der Konsument nie wissen kann, welches Fabrikat er besitzt. Weder die darauf angebrachten schönen Stempel, Wappen, noch die schöne Verpackung, oder darauf angebrachte Bronzierung mit Messing- oder Silberbronze, noch ein den Tuschen gelassenes mattes Ansehen, oder ein ihnen gegebener Glanz durch Überziehen mit Gummilösungen oder Seifenlösung oder sehr dünner Harzlösung in Alkohol, trägt etwas zu ihrer Güte bei, welche allein von der Feinheit und Auswahl der Farbe und des Bindemittels abhängt, das eine zarte Verwaschung und ein rasches Trocknen in dünnen Lagen ohne zu großen Glanz gestatten muß.

Selten bedarf der Zeichner zum Kolorieren seiner Zeichnungen mehr als sechs Farben, doch enthalten die Tuschkästen eine viel größere Anzahl, welche gewöhnlich nicht verbraucht werden. Dadurch wird das brauchbare Material

unnötig verteuert, und die Fabrikanten sollten womöglich sich darauf beschränken, nur die Hauptfarben einzulegen, und die Farben weglassen, welche sich mischen lassen. Unter allem Material bei den Tuschen ist das wichtigste ein gutes Schwarz, und schwarze Tusche sowie Braun wird auch für sich allein, nicht in Kästchen eingelegt, verfertigt. Die Stücke müssen nach altem Brauche die chinesische Stangenform mit chinesischen Verzierungen und Zeichen mit oder ohne Vergoldung besitzen, wenn sie gangbar sein sollen. Die Form und das Äußere hierbei zu erreichen, hat keine Schwierigkeit; man verfährt dabei wie bei den anderen Farben. Allein sobald die Tusche auch in der Güte der chinesischen ähnlich oder in Wirklichkeit gleich sein soll, so erfordert die Verarbeitung und namentlich die Auswahl des Schwarzes dazu einige Umsicht, oder man ist genötigt, es geradezu selbst herzustellen. Es können nämlich dazu nur die allerfeinsten Ruße angewendet werden, und am geeignetsten sind die Lampenruße oder Ruße von flüchtigen Ölen, namentlich auch von Kampfer, die viel Ruß geben. Auch Ruße von frischem Harz lassen sich zur Not anwenden; diejenigen Sorten sind dabei freilich auszuwählen, welche sich am weitesten vom Feuer absetzen, und bei ihnen ist es immer nützlich, sie erst auszuglühen, um einen Teil der fuchsigen Beschaffenheit wegzubringen.

Als Neutralschwarz oder Neutraltinte ist ein Gemisch von chinesischer Tusche, Pariserblau und etwas Krapplack bekannt; es wird vielfach bei technischen Zeichnungen verwendet.

Die Untersuchung der Tusche auf ihre Bestandteile ist S. 443 u. f. bei den Aquarellfarben angegeben.

D. Zur Herstellung der Zeichenstifte, Pastellfarben und gefärbten Kreiden.

Die Rötel, schwarze und weiße Kreide, welche im Mineralreiche in einem solchen Zusammenhange vorkommen oder nach dem Abschlämmen gröberer Teile wieder einen solchen Zusammenhang annehmen, daß sie in dünnen Stäben zwar an wenig rauhen Flächen noch abfärben, jedoch zum Zerbrechen einigen Druck erfordern, waren wohl die ersten Pastellfarben oder farbigen Zeichenstifte, die hergestellt und gebraucht wurden. Ihre Darstellung aus dem erwähnten Materiale war einfach und geschieht aus demselben noch heute so, daß man das Material durch dünne Sägeblätter in vierkantige rechtwinkelige Stäbe zersägt, die dann in dieser Form in den Handel kommen. Feineren Sorten oder solchen, mit denen beim Gebrauche feinere Striche gemacht werden sollten, gab man eine Holzeinfassung, wodurch die eigentlichen Pastell- oder Zeichenstifte entstanden sind. Der Wunsch, von schöneren Farben ebenfalls solche Zeichenstifte zu erhalten, führte zur Fabrikation derartiger künstlich gefärbter Massen, wobei selbst die Methode des Formens verändert

werden mußte, um daraus Stifte herzustellen. Diese kam dann auch zur Herstellung der sog. farbigen Kreiden in Anwendung und wird nun teilweise auch gebraucht, um die schon genannten Sorten von Zeichenkreide anzufertigen, welche dieselben Farben, nur in roherer Form enthalten. Im ganzen hat nur die Darstellung der eigentlichen in Holz gefaßten feineren Pastellstifte, welche geschickte Zeichner oder Pastellmaler anwenden, einige Schwierigkeit, wogegen die der gefärbten Kreiden, der Rötel usw., welche zum rohen Zeichnen auf Holz und Mauern oder von Handwerkern usw. gebraucht werden, weniger Schwierigkeiten darbietet; jedoch hat die Darstellung beider Gattungen vollkommene Ähnlichkeit miteinander.

Beide Arten von Farben in dem Zustande, wie sie unter den angeführten Benennungen verlangt werden, müssen besonders folgende Eigenschaften haben:

Sie müssen als Kreide frei in Stücken, oder als Pastellstifte in den Holzfassungen soviel Zusammenhang haben, daß je nach dem Erfordernis, wenn mit der Spitze oder mit dem aus der Fassung hervorragenden kurzen Ende ein Strich auf einer glatteren oder rauhen Fläche gemacht wird, etwas von der Farbe abgerieben wird, aber dabei die Spitze nicht abbricht. Sie dürfen daher nicht zu hart sein, wobei keine Farbe losginge; auch nicht zu weich, wobei sie brechen könnten, oder, wenn ein Strich gemacht würde, zu viel Farbe mehlartig abginge. Sie müssen ferner in der ganzen Masse gleichmäßige Härte besitzen, namentlich die Pastellstifte, damit die abgelöste Farbe überall gleich dick wird, und die Striche gleichförmig gemacht werden können. Bei Pastellstiften kann jedoch in dieser Hinsicht ein Unterschied stattfinden, indem die eine Sorte sich eignet, auf rauheren, die andere auf glatteren Flächen mit demselben Effekte zu zeichnen, Striche z. B. auf Papier oder auf Leinwand zu machen usw., und es werden dieselben daher auch von verschiedener Härte angefertigt.

Um die Farben, welche, wie das meistens der Fall ist, ursprünglich keine zu der oben erörterten Anwendung geeignete Beschaffenheit besitzen, in Stücken von der erforderlichen Eigenschaft zu erhärten, wird auch ihnen eines oder mehrere Bindemittel gegeben, vermöge deren sie die nötige Härte und Formbarkeit erhalten. Solche Bindemittel sind namentlich Gips und weißer fetter Ton, ebenso die Gummiarten und Leimwasser, wenn man mit den ersteren nicht ausreicht. Die Auswahl der Farben, welchen man die Form von Pastellstiften oder Kreide geben will, ist natürlich Sache des Geschmacks und Bedürfnisses, doch eignen sich auch hierzu vorzüglich schöne Erdfarben.

Im allgemeinen ist das Verfahren zu ihrer Herstellung folgendes: Die Farbe, welche zu Pastellstiften verarbeitet werden soll, wird auf Farbmühlen mit dem Bindemittel äußerst fein zermahlen, am besten in Teigkonsistenz. Benutzt man als Bindemittel lediglich Gips, so kann man mit Vorteil zugleich etwas gebrannten Gips damit vermahlen. Der dicke Teig wird dann noch

weiter langsam eingetrocknet, und wenn er eine so zähe Konsistenz hat, daß man ihn ballen kann, so ist er zum Formen fertig. Proben, die vorher gemacht sind, bestimmen die für den Zusammenhang nötige Menge Gips. Ist Gips allein zur Herstellung einer formbaren, genügend zusammenhängenden Masse nicht ausreichend, so kann noch Gummi oder Leimwasser zugefügt werden. Wird die Farbe aber zu hart oder zu wenig abfärbend, so ersetzt man einen Teil des Gipses durch weißen Ton, Bolus, bei roten Erdfarben durch roten Bolus. Würden die Farben durch die erdigen Zusätze zu sehr leiden, so ersetzt man letztere auch ganz durch Gummi in ausprobierter Quantität. Selbstverständlich werden alle diese Bindemittel schon beim Mahlen zugesetzt. Das Trocknen geschieht entweder auf Brettern oder metallenen Platten in mäßig warmen Stuben.

Das Formen kann auf mehrfache Weisen ausgeführt werden. Viereckige schöne Stücke kann man sehr gut in Gipsformen erzeugen, in welche man den Teig eindrückt, ebenso gröbere breite Stifte, welche man mit einer $^3/_4$ Holzfassung als Zimmermannsstifte verfertigt. Die feinen Stifte, wie sie auch in den schwarzen Zeichenstiften sich befinden, erzeugt man, indem man den zähen Teig in einen engen Metallzylinder unter einer Presse füllt, dessen Boden eine kleine Scheibe ist, worin sich 2 oder 3 Löcher von der Dicke befinden, die der Farbenfaden haben soll. Diese Scheibe, welche bald abgenutzt wird, so daß die Löcher ihre Dimensionen verändern, ist von Kupfer und kann beliebig durch eine neue oder durch eine Scheibe mit Löchern von anderem Kaliber ausgewechselt werden. Wenn die Schraube der Presse herabgedreht wird, so geht in den Zylinder ein metallener Kolben herab, der auf die Farbenmasse den angewendeten Druck ausübt, und es treten dadurch dem Querschnitte der Löcher entsprechende Fäden der Farbe heraus, die auf ein darunter geschobenes Brett sich in gerader Linie auflegen, wenn das Brett sich ebenso rasch vorwärts bewegt, als der Faden herauskommt. Man bringt auf dasselbe Brett mehrere Reihen von Fäden, die man soweit trocknen läßt, daß sie sich nur noch wenig biegen. Hierauf schneidet man sie in Stücke, legt diese in die eine Hälfte der dafür bestimmten Holzeinfassung, worauf die andere Hälfte der Einfassung ebenfalls darauf gelegt, aufgeleimt und der Stift getrocknet wird. Zuweilen werden die Fäden erst trocken eingelegt und eingeleimt oder auch nicht geleimt, oder sie werden naß eingelegt und mit der anderen Hälfte eingepreßt, in welcher Manipulation sowie in der Herstellung der Einfassungen die Fabrikanten verschiedene Wege einschlagen. Auch werden nur drei Viertel der Länge nach gefüllte Stifte aus dem Grunde angefertigt, weil das letzte Viertel derselben gewöhnlich zum Handhaben ungeschickt oder untauglich ist. Gewöhnlich bleiben die zu naß gefüllten Stifte nicht ganz, weil sie beim Trocknen sich zusammenziehen und reißen. Die Größe dieses Fehlers wird durch die Beschaffenheit der

Farbe und des Bindemittels bedingt. Trocken gefüllte Stifte stecken oft zu lose in der Einfassung, zerbrechen und fallen heraus, wenn man sie spitzen will. Gewöhnlich kann jedoch einer oder der andere dieser letzten Fehler nicht vermieden werden, und die Stifte sind gut, wenn sie neben der richtigen Härte sich zuspitzen lassen, ohne zu brechen.

Hierher gehört auch die Darstellung der schwarzen Zeichen- oder Bleistifte, welche unter allen farbigen Stiften die gangbarsten sind und für den täglichen mannigfachen Gebrauch die größte Wichtigkeit besitzen. Das hierzu angewendete Material ist der Graphit. Obgleich die Darstellung der Bleistifte so sehr vom Material abhängt, das zu Gebote steht, und so sehr von alten durch Jahrhunderte in Fabriken gemachten Erfahrungen, gegenüber welchen es dem Anfänger schwer wird, etwas Gleiches zu leisten wie die vorhandenen Fabriken, so will ich doch das allgemeinste zu diesem Fache Gehörige anführen.

Die Stifte werden zum Teil aus Graphit hergestellt, wie er in der Natur vorkommt. Derselbe wird erst in Blätter, dann in Stäbe zersägt, diese werden dann eingefaßt und bilden die beste und teuerste Ware, indem sie alle die Eigenschaften besitzen, welche man an den besten Bleistiften begehrt. Allein da solcher Graphit von der geeigneten Härte sich nur in England und auch da nur in kleinen Quantitäten vorfindet, so existiert auch nur dort diese Darstellungsweise, und das auf diese Art erzielte Produkt ist so selten und so teuer auf dem Markte, daß bei uns schwerlich ein so gefertigtes Stück zu erhalten sein wird. Die meisten und selbst von England bezogene Stifte verdanken ihre Entstehung aber größtenteils demselben Verfahren, nach welchem auch in Deutschland sowohl die ordinären als die feinsten Sorten von Bleistiften fabriziert werden, deren Beschaffenheit zwar sehr voneinander abweicht, welche aber alle für einen gewissen Gebrauch geeignet sind. Dieses Verfahren hat Ähnlichkeit mit demjenigen, nach welchem die übrigen farbigen Pastellstifte hergestellt werden. Der hierzu angewendete Graphit muß gleichfalls eine feine und gute Ware sein. Derselbe wird zu diesem Behufe geschlämmt oder erst gemahlen und dann geschlämmt, je feiner desto besser; hierauf wird derselbe mit einer gewissen Menge ebenso fein präparierten Tones, am besten mit einem fetten Tone, vermischt und gemahlen, und zwar zu einer möglichst innigen und gleichförmigen Mischung. Man verfertigt dann auf eine der erwähnten Weisen dünne Stifte daraus und läßt sie vollständig trocknen, wobei man ihre Form tunlichst erhält. Diese Stifte werden nun in Porzellankapseln aufrecht gestellt, dicht eingepackt unter dichter Ausfüllung der Zwischenräume mit Holzkohlenstaub und dann einer verschieden hohen Glühhitze ausgesetzt. Je nach dem Hitzegrad, den man ihnen hierbei gibt, werden sie mehr oder weniger hart und mehr oder weniger leicht abfärbend. Sie werden nach dem Brennen je nach der hierbei erlangten Beschaffenheit in bessere und schlechtere Sorten sortiert, übrigens alle

wie die echten Sorten eingefaßt. Ist das Brennen auf richtige Weise erfolgt, so geben die so erzielten Stifte guten englischen Stiften wenig nach, sie sind hart, färben ab und rußen nicht. Sind sie infolge zu starken Brennens zu hart, so färben sie schlechter ab und taugen nur zu gewissen Zwecken, umgekehrt, wenn sie zu wenig gebrannt wurden, sind sie zu weich. Gewisse Sorten Stifte werden auch dadurch hergestellt, daß der Graphit bloß mit Gummi angemacht, die Masse, wie bei anderen Pastellstiften, geformt und weiter verarbeitet wird. Dieses sind die schlechtesten, sie rußen, wenn man sie mit der Zunge befeuchtet, und färben fast gar nicht ab, wenn man es nicht tut; dann lassen sich auch die Striche kaum mit Gummi elasticum wieder entfernen. Die Menge des angewendeten Tones als Bindemittel zu besseren oder ordinären Stiften hängt teils von der Beschaffenheit des Graphits, teils von der des zugänglichen Tones ab, teils auch von der Feinheit, die man dem Materiale gibt, und ist bald durch einige Versuche ermittelt. In neuerer Zeit soll es in England gelungen sein, dem fein gemahlenen trockenen Graphitpulver durch eine sehr große Pressung eine zur Bleistiftfabrikation geeignete Härte zu erteilen, so daß er ähnlich behandelt werden kann, wie der natürliche in Stücken; allein ich bezweifle die Richtigkeit dieser Nachricht sehr. Bei Zusatz von wenig Ton, durch Pressen des Gemisches zu Stücken und scharfes Brennen der letzteren würde es aber wohl gelingen, ein sägbares gutes Material zu erhalten, wie es wahrscheinlich beim Brennen dünner loser Stifte nicht zu erreichen sein möchte, da letzteren die Dichtigkeit abgeht, die beim ersteren Verfahren hervorgebracht werden könnte; jedoch würde diese Methode der größeren Arbeit und des Abfalles wegen sich auch nur bei den feinsten Stiften lohnen können.

E. Zum Bedrucken der Zeuge.

Viele natürlich vorkommende Mineralfarben, d. h. Erdfarben, die Ocker verschiedener Nüancen, die Umbras, die Terra de Sienna usw. lassen sich wohl künstlich erzeugen, aber nicht so, daß sie bei ihrem Erzeugungsprozesse unmittelbar als Farbe auf das zu färbende Zeug niedergeschlagen werden können, namentlich nicht lokal, um eine Zeichnung, ein Dessin zu bilden. Die eigentlichen, auf chemischem Wege erzeugten Mineralfarben sind ebensowenig zum Bedrucken mittels Fällung geeignet, da sie hierbei einerseits auf dem Zeuge, namentlich auf Gewebe, nicht genügend haften, andererseits aber eine lokale Färbung damit entweder gar nicht, oder nur unter unverhältnismäßigen Schwierigkeiten und großem Kostenaufwande herzustellen ist.

Also nicht auf dem Wege chemischer Fällung, sondern durch mechanisches Binden der fertigen Farben auf das Zeug erfolgt ihre Verwendung zum Bedrucken, und auf diese Weise werden in der Tat alle früher beschriebenen Farben, auch die Lackfarben, allgemein benutzt. Man befestigt oder „druckt“

die Farben als solche unter Anwendung eines geeigneten **Bindemittels** derart auf das Zeug, daß diese Befestigung den gewöhnlichen Einflüssen widersteht und nur durch besonders kräftige chemische oder mechanische Einwirkungen aufgehoben werden kann.

Da nun der vorliegende Teil dieses Werkes die **Verwendung** der fertigen Farben im allgemeinen erörtert, so soll auch deren Anwendung zum Bedrucken hier in ihren wesentlichen Zügen angegeben werden, obwohl das Bedrucken nicht zur Farbenfabrikation gehört, sondern ein besonderes Gewerbe für sich ist.

Die Befestigung der Farben auf Zeugen, Geweben, Leinen, Baumwolle, Wachstuch usw. geschieht

1. durch den Öldruck.

Leinöl wird mit Bleiglätte zu gut trocknendem Firnis gekocht, zugleich wird noch eine Quantität Harz oder geschmolzener Kopal darin gelöst, oder Kopalfirnis zugefügt. Mit diesem Firnisse werden die Farben zerrieben, dann gewöhnlich durch Handdruck auf das Gewebe übertragen und nachher getrocknet. Die so befestigten Farben vertragen Seifenwasser um so eher, je mehr dem Firnisse harte Harze zugesetzt sind. Sie ertragen aber nicht ein starkes Kochen mit Laugen, welche das Öl nach und nach angreifen und auflösen.

2. Durch Aufdrucken mit Albumin.

Sowohl Farben, welche überhaupt nicht auf das Zeug gefällt werden können, wie Ultramarin und Erdfarben, als solche, wo dies möglich wäre, wie bei Chromgelb, Berlinerblau usw., druckt man auf die Zeuge mit **Albumin** oder **Eiweiß**. Dieses bildet bei gewöhnlicher Temperatur in einer wässerigen Lösung eine zähe gleichmäßige Flüssigkeit, welche jedoch bei höherer Temperatur und zwar lediglich durch den Einfluß der Wärme gerinnt, indem sich das Eiweiß als eine feste, nunmehr in Wasser unlösliche Substanz ausscheidet. Auf der Eigenschaft des Gerinnens beruht daher die Anwendung der Eiweißflüssigkeit zum Farbendruck. Man mischt die fein verteilten Farben innig und gleichmäßig mit der Eiweißflüssigkeit, befestigt, d. h. „druckt" das Gemisch auf Zeug und setzt das letztere hierauf Wasserdämpfen von der erforderlichen Temperatur aus. Das gerinnende Eiweiß hüllt die Farben ein und bildet damit eine dem Zeuge innig anhaftende, farbige und feste Masse.

Viele Farben lassen sich fast auf keine andere Weise in der Zeug- (Kattun-) druckerei verwenden, da sie bei Anwendung des Öldrucks zu viel an ihrer Nüance verlieren oder zu dunkel ausfallen würden.

Für **helle** Farben, wie Ultramarine, wird das **Eiweiß** von **frischen Eiern**, für dunklere Farben dagegen das aus Blut gewonnene Albumin angewendet, welches letztere bereits allgemein als Fabrikat im Handel vorkommt.

Bei der Verwendung wird den Albuminlösungen gewöhnlich noch außer den Farben ein anderes Verdickungsmittel, z. B. Stärke, Ton, Gummi, zugesetzt, teils um die Farbe mehr zu verteilen und dadurch heller zu machen, teils aber auch, um derselben eine gewisse Geschmeidigkeit zu geben, welche sie ohne solche Zusätze nach vorliegenden bestimmten Erfahrungen nicht erlangen würde.

3. Durch Fixierung mit Caseïn, Kleber usw.

Einige andere albuminartige Körper, wie Caseïn, Kleber, werden auf ähnliche Weise wie das Albumin zum Aufdruck gewisser Farben verwendet. Das Caseïn muß jedoch zu diesem Behufe in Ammoniak gelöst werden, weil es in Wasser für sich nicht löslich ist. Nach dem Trocknen des damit hergestellten Druckes ist das Ammoniak verflüchtigt und das Caseïn befestigt hier die Farbe wie vorhin das Albumin in der bei letzterem angegebenen Weise auf das Zeug. Die Anwendung des Ammoniaks darf natürlich nur dann erfolgen, wenn es die aufzudruckenden Farben nicht nachteilig verändert, also z. B. nicht bei Chromgelben, manchen Kupferfarben, den Berlinerblauen, wohl aber bei den geglühten Erdfarben. Der Kleber kann sowohl in Säuren als in ätzenden Alkalien gelöst werden; als Säure verwendet man zu seiner Auflösung die flüchtigere Essigsäure, als Alkali am zweckmäßigsten Natronlauge. Selbstverständlich darf die Kleberauflösung nur bei solchen Farben angewendet werden, welche durch das Lösungsmittel des Klebers keine Veränderung erleiden.

Ein weiteres Eingehen in die Details der besonderen Methoden, um mit den obigen Fixierungsmitteln die verschiedenen Farben mehr oder minder dauerhaft auf den Zeugen zu befestigen, muß hier unterbleiben und der Lehre von der Zeugdruckerei überlassen werden, welche einen speziellen sehr ausgedehnten Zweig der chemischen Technologie bildet.

Zum Schlusse sei nur noch ein für den Farbenfabrikanten wichtiger Umstand erwähnt. Alle für Druckzwecke anzufertigende Farben müssen durchaus von einer solchen Beschaffenheit sein, daß sie sich leicht und möglichst fein verteilen lassen. Ohne diese Eigenschaft wären sie zum Aufdrucken völlig unbrauchbar. Lediglich in Würdigung des Bedürfnisses der Zeugdruckereien werden daher von Ultramarinfabriken besonders fein gemahlene Ultramarine hergestellt, deren Anwendung beim Druck sich aufs Vorteilhafteste teils deshalb bewährt, weil die feinere Farbe weit ausgiebiger färbt, teils weil die färbende Schicht dünner sein kann und daher besser am Zeuge haftet. Manche Erdfarben würden wahrscheinlich ebenfalls häufiger als gegenwärtig zum Bedrucken Verwendung finden, wenn es sich der Fabrikant angelegen sein ließe, die Farben in einer für diesen Zweck mehr geeigneten Beschaffenheit herzustellen, was ohne große Mühe und Kosten zu erreichen ist.



Ankündigungen
empfehlenswerter Firmen

in

J. G. Gentele's Lehrbuch der Farbenfabrikation

Zweiter Band

Die Ankündigungen sind zusammengestellt unter Verantwortlichkeit der Verlagsbuchhandlung

Alphabetisches Verzeichnis der Inserenten.

Deutsche Schwerspat-Werke

Gewerkschaft Michel

Hartenrod (Hessen-Nassau).

Wir empfehlen unseren

gemahlenen Schwerspat

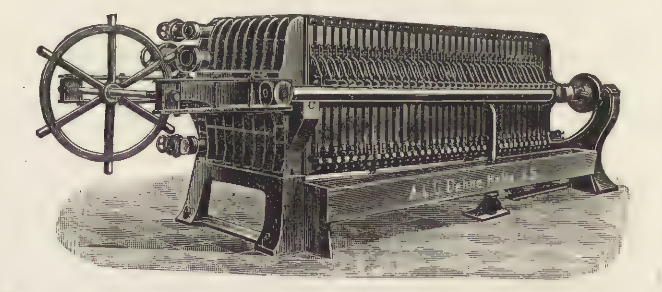
in allen **Nuancen** und **Mahlfeinheiten,** ebenso unseren **Schwerspat in Stücken und in Sandform.**

☞ Unsere Werke sind durch **bedeutende Vergrösserungen und neueste Einrichtungen immer leistungsfähiger gemacht.**

Muster und Preise gern zu Diensten.

A. L. G. Dehne, Maschinenfabrik

Halle a. S.



Filterpressen ⁎ Pumpen ⁎ Wasserreinigung

Armaturen ⁎ Dampfmaschinen





